THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS 11

POUR L'OBTENTION

DU DIPLOME DE DOCTEUR DE 3ÈME CYCLE

SPECIALITE : PHYSIQUE THEORIQUE

PAR

STANISLAS LEIBLER

CONTRIBUTION A L'ETUDE THEORIQUE DES SYSTEMES ORDONNES DE SPINS QUANTIQUES

SOUTENUE LE 29 JANVIER 1981, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J.FRIEDEL — PRESIDENT

A.ABRAGAM
E.BRÉZIN — EXAMINATEURS
M.GOLDMAN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547318_0020

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS 11

POUR L'OBTENTION

DU DIPLOME DE DOCTEUR DE 3ÈME CYCLE

SPECIALITE : PHYSIQUE THEORIQUE

PAR

STANISLAS LEIBLER

CONTRIBUTION A L'ETUDE THEORIQUE DES SYSTEMES ORDONNES DE SPINS QUANTIQUES

SOUTENUE LE 29 JANVIER 1981, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J.FRIEDEL	PRESIDENT
A.ABRAGAM	
E.BRÉZIN	EXAMINATEURS
M.GOLDMAN	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Je voudrais avant tout remercier MM. A. Abragam et M. Goldman pour leur accueil chaleureux dans le laboratoire de Résonance Magnétique de l'Orme des Merisiers. Ils m'ont fait profiter de leur grand expérience professionnelle et m'ont prodigué temps et attention tout au long de cette année. Faire mes premiers pas dans la recherche sous leur direction et avec leur aide a été pour moi un grand honneur et un immense plaisir.

Une partie importante de cette thèse a été faite en étroite collaboration avec M. H. Orland. Le fait de travailler avec lui m'a été très precieux. Il m'a fait bénéficier de ses connaissances et de son expérience et je l'en remercie tout spécialement.

Je suis profondément reconnaissant envers toutes les personnes qui m'ont aidé et m'ont soutenu au cours de ce travail. En particulier, je dois beaucoup aux encouragements et aux conseils de MM. E. Brézin et M. Devoret.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à M. J. Friedel, qui a accepté d'être president lors de la soutenance de cette thèse, ainsi qu'à MM. A. Abragam, E. Brézin et M. Goldman qui m'ont fait l'honneur et la gentillesse de participer au jury.

A Mme M. Porneuf et son equipe, et particulièrement à Mme D. Bunel qui s'est chargée avec admirable rapidité et compétence de la frappe du manuscrit toute ma gratitude.

Enfin, je voudrais remercier tous les gens, mes collègues et mes amis qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail.

INTRODUCTION

Un système de spins nucléaires en interaction, refroidi jusqu'à des températures suffisamment basses peut subir une transition vers une phase ordonnée. L'invention de méthodes originales permettant de refroidir les systèmes de spins nucléaires au-dessous de la température de transition (de l'ordre du microkelvin) et leur utilisation a permis à l'équipe du Service de Résonance Magnétique du CEN Saclay, sous la direction du Professeur A.Abragam, d'observer cette transition de phase inhabituelle. A la fin de cette introduction nous décrirons brièvement les principes d'obtention et d'observation de l'ordre magnétique nucléaire.

Cette thèse est consacrée à quelques problèmes théoriques liés à l'étude des systèmes ordonnés de spins nucléaires. Nous considèrerons le problème de la description thermodynamique de ces systèmes et nous développerons une méthode systématique pour l'étude du cas plus général d'un système de spins quantiques en interaction.

Le Chapitre I sera consacré au rappel de la prédiction des phases ordonnées et à la description thermodynamique de ces phases. Des calculs pour les cas étudiés expérimentalement dans les cristaux de LiH seront présentés. Nous considèrerons ainsi le cas du champ extérieur effectif non nul. Nous décrirons aussi quelques méthodes utilisées pour l'étude de la thermodynamique des systèmes de spins nucléaires. Nous utiliserons la méthode des traces restreintes pour la description d'une des phases étudiées dans LiH.

Ayant relevé les inconvénients des méthodes utilisées dans l'étude de la thermodynamique des spins nucléaires nous présenterons dans le Chapitre II une méthode nouvelle, valable dans le cas général des spins quantiques. Cette méthode consiste à écrire la fonction de partition sous une forme fonctionnelle et à utiliser ensuite une des méthodes habituelles de la théorie des champs : le développement du col. Nous décrirons dans ce chapitre le cas ferromagnétique et nous comparerons notre méthode aux approches usuelles.

Le Chapitre III sera consacré au cas antiferromagnétique. C'est le cas de plusieurs structures ordonnées des spins nucléaires. Nous généraliserons

la méthode du chapitre II et nous remarquerons les différences avec les autres méthodes utilisées jusqu'à maintenant. Nous étudierons en particulier l'importance des modes longitudinaux et de la statistique des magnons.

Nous rappelons maintenant les principes de l'obtention et de l'observation de l'ordre magnétique nucléaire[1].

L'obtention des phases ordonnées des spins nucléaires s'effectue en deux étapes successives :

- la polarisation dynamique des spins nucléaires
- la désaimantation adiabatique nucléaire

Nous décrirons d'abord la deuxième étape.

(i) La désaimantation adiabatique "dans le référentiel tournant" (ADRF)

Le but de l'ADRF consiste à :

- désaimanter le système de spins nucléaires en gardant l'entropie constante, et de cette façon forcer les spins à s'ordonner non sous l'influence du champ extérieur $\vec{H}_o$ mais sous celle de leurs interactions dipolaires

- garder le champ H_o présent en vue de mesurer la résonance magnétique (RMN).

L'idée de la méthode est la suivante. En soumettant l'échantillon à un petit champ magnétique d'amplitude H_1 tournant dans le plan perpendiculaire à $\vec{H}_o$ à la fréquence ω proche de γH_o (la fréquence de Larmor) on peut diminuer le champ "vu" par les spins. La diminution de ce champ apparent produit la désaimantation du système bien que le champ appliqué $\vec{H}_o$ reste élevé.

La description. Pour décrire plus facilement cette méthode il est préférable d'utiliser un référentiel tournant à la fréquence ω du champ H_1. Dans ce référentiel le Hamiltonien effectif du système s'écrit :

$$\mathcal{H}^* = -\gamma\hbar \cdot \Delta H \cdot I_z - \gamma\hbar \cdot H_1 \cdot I_x + \mathcal{H}'_D$$

où γ - le rapport gyromagnétique du noyau
$\vec{I}$ - le spin du noyau

avec $\Delta H = H_o - \frac{\omega}{\gamma}$ le champ "vu" par les spins (parallèle à l'axe Oz du champ extérieur)

$\mathcal{H}'_D$ est la partie séculaire de l'Hamiltonien dipolaire $\mathcal{H}_D$, c'est-à-dire la partie de $\mathcal{H}_D$ qui commute avec l'Hamiltonien Zeeman $-\gamma\hbar\vec{H}_o\vec{H}_1 = -\gamma\hbar H_o I_z$. Les expressions de $\mathcal{H}_D$ et $\mathcal{H}'_D$ sont les suivantes :

$$\mathcal{H}_D = \gamma^2\hbar^2 \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left\{ \vec{I}_i\vec{I}_j - 3\left(\hat{\vec{r}}_{ij}\vec{I}_i\right)\left(\hat{\vec{r}}_{ij}\vec{I}_j\right) \right\}$$

et

$$\mathcal{H}'_D = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} \left\{ \vec{I}_i\vec{I}_j - 3I_i^z I_j^z \right\}$$

où

$$\mathcal{J}_{ij} = \begin{cases} \gamma^2\hbar^2 \dfrac{1-3\cos^2\vartheta_{ij}}{2} \dfrac{1}{r_{ij}^3} & \text{si } i \neq j \\ 0 & \text{si } i = j \end{cases}$$

ϑ_{ij} est l'angle que fait $\vec{r}_{ij}$ avec l'axe Oz.
En effet la partie non séculaire $\mathcal{H}''_D$ contient des termes oscillant aux fréquences ω et 2ω, et peut donc être négligée avec une excellente approximation car

$$|\omega_o - \omega| \text{ , fréquences locales} \ll |\omega| \text{ .}$$

On peut démontrer dans le cadre de la théorie de la température de spins (et vérifier expérimentalement), que si la fréquence initiale ω du champ r.f. H_1 est loin de $\omega_o = H_o\gamma$ et qu'ensuite on la fasse varier lentement vers ω_o, de telle façon que ΔH se réduise à zéro, alors on désaimante le système et on ordonne les spins via les interactions dipolaires $\mathcal{H}'_D$. On peut ensuite supprimer le champ H_1 lui-même. (Ce processus est le passage rapide bien connu en RMN. Dans le cas présent il est arrêté à la résonance).

Dans le champ élevé $\vec{H}_o$ le temps nécessaire pour que s'établisse un équilibre thermique dans l'ensemble du système nucléaire est très long. Par contre il suffit d'un temps de l'ordre de $T_2 \simeq 100$ µs pour que des

équilibres partiels s'établissent dans le "système d'énergie Zeeman" d'une part, et le "système dipolaire tronqué" d'autre part. Comme les spectres des énergies $\mathcal{H}'_D$ et $\mathcal{H}_Z$ sont très différents l'échange d'énergie est très difficile.

l'énergie de Zeeman ~ centaines de mégahertz
l'énergie dipolaire ~ dizaines de kilohertz

Le temps de relaxation spin-réseau est beaucoup plus long que T_2 et c'est pour cette raison que nous pouvons considérer ici *le système de spins nucléaires seul*, isolé du réseau.

Dans le langage de la théorie de température de spins nous parlons de deux températures: $1/\alpha_1$-d'énergie Zeeman et $1/\alpha_2$-d'énergie dipolaire :

$$\sigma = e^{-\alpha_1 \gamma H_0 I_z - \alpha_2 \mathcal{H}'_D} / Tr\{\dots\}$$

est la matrice densité du système.

Quand on introduit le champ H_1 on couple deux "sous-systèmes" et de l'énergie peut être transmise de l'un à l'autre. L'effet de passage rapide est de rendre α_1 égal à 0, et α_2 grand, l'entropie restant constante au cours du processus.

Si on coupe le champ H_1 après le passage rapide les deux sous-systèmes sont de nouveau découplés et de l'énergie ne peut pas être échangée entre eux.

C'est *la raison* pour laquelle *l'ordre magnétique nucléaire dipolaire une fois établi peut "survivre" dans le champ extérieur* H_0. Sa durée de vie est uniquement déterminée par la relaxation spin-réseau du "sous-système" dipolaire.

Conséquences pratiques :

- pour que l'Hamiltonien $\mathcal{H}'_D$ et les températures des spins soient bien définis il faut utiliser un monocristal
- l'utilisation du champ de radiofréquence et la nécessité que son amplitude soit uniforme dans l'échantillon implique le choix de diélectriques.

Les conséquences théoriques :

- le système ordonné de spins nucléaires est décrit par l'Hamiltonien dipolaire $\mathcal{H}'_D$ dit "tronqué". En changeant l'angle ϑ que fait le champ H_o avec les axes du cristal *nous changeons l'Hamiltonien du système*

- en changeant le signe initial de $\Delta H = H_o - \omega/\gamma$, le champ effectif avant l'ADRF, la température finale correspondante à $\mathcal{H}'_D$ peut être rendue *à volonté* positive ou négative

- en arrêtant le passage rapide à Δ de la résonance nous pouvons mettre les spins nucléaires ordonnés dans *un champ "extérieur effectif"* (Δ/γ) :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}'_D - \gamma\hbar\Delta \cdot I_z$$

Le processus de l'ADRF comme son nom l'indique ne change pas l'entropie du système. Il est donc nécessaire, avant de désaimanter le cristal, de diminuer l'entropie du système jusqu'aux valeurs plus basses que l'entropie critique S_a. Ceci se fait par la polarisation dynamique de spins.

(ii) La polarisation dynamique nucléaire ("effet solide") (DNP)

Le but de la DNP consiste à produire une polarisation élevée des spins nucléaires, ce qui diminue l'entropie du système.

L'idée de la méthode :

Les spins nucléaires dans les isolants sont très faiblement couplés avec le réseau cristallin. Leur temps de relaxation est si long que les spins nucléaires ne vont jamais atteindre la température du cristal.

Ce n'est pas le cas des spins électroniques. Leur temps de relaxation étant court, ces spins atteignent rapidement la température du réseau. De plus leur polarisation à l'état d'équilibre peut être très grande (par exemple pour $T_{res} \sim 0.1$ K P_{el} peut être de l'ordre de 99,9 %).

L'idée de la polarisation dynamique consiste à utiliser des impuretés paramagnétiques introduites dans le cristal et de polariser les spins nucléaires *via* les spins électroniques.

La description de la méthode peut être faite de plusieurs façons.

Ici nous présentons celle de la réf.(26). Le système de spins électroniques interagissant via les interactions dipolaires $\mathcal{H}'^{el}_D$ peut échanger de l'énergie avec le système de spins nucléaires car son spectre d'énergie (de largeur de l'ordre de 50 MHz) peut atteindre la fréquence de Larmor nucléaire, qui est de l'ordre d'une centaine de MHz. Ainsi si on effectue l'ADRF des spins électroniques (avec les micro-ondes de fréquences d'une centaine de GHz) on "refroidit" l'énergie dipolaire électronique. A cause du couplage avec le système Z_n des spins nucléaires nous polarisons ces derniers. Le temps de relaxation des spins électroniques étant court, on peut répeter l'ADRF ou - c'est ce que l'on fait en pratique - on peut appliquer un champ de micro-ondes de fréquence ω *constante*, légèrement différente de la fréquence de résonance électronique ω_{el}.

De cette façon on polarise les spins nucléaires et on diminue leur entropie jusqu'aux valeurs nécessaires pour obtenir ensuite une phase ordonnée.

Les polarisations nucléaires obtenues correspondent à des températures $1/\alpha_1$ de l'ordre du millikelvin.

Conséquences pratiques et théoriques

- La conséquence la plus importante de l'utilisation de cette méthode est l'introduction des impuretés paramagnétiques dans le cristal. Il faut bien choisir les ions paramagnétiques, pour que l'on puisse obtenir de grandes polarisations des spins nucléaires, dans un temps raisonnable.

- La présence des impuretés a une conséquence théorique importante. Les impuretés paramagnétiques restent toujours présentes dans le système ordonné des spins nucléaires. Elles créent localement, autour d'elles, des grands champs magnétiques, qui perturbent l'ordre magnétique nucléaire.

Nous ne décrirons pas en détail les méthodes expérimentales de l'observation et de l'étude des phases ordonnées des spins nucléaires.

Cependant remarquons qu'il existe deux types principaux de mesures :
- les études par RMN (les mesures magnétiques)
- les études par diffraction de neutrons.

Les mesures magnétiques peuvent être effectuées sur le système de spins nucléaires étudié ainsi que sur d'autres spins présents à faible concentration dans l'échantillon, et utilisés comme sondes locales. Il est possible de mesurer la température, l'énergie dipolaire, l'entropie et les susceptibilités longitudinale et transverse etc...

La diffraction des neutrons, effectuée pour la première fois en 1978 à Saclay, a apporté la preuve directe de l'existence des phases ordonnées des spins nucléaires. Elle est devenue un outil important des études de ces phases. Les interactions fortes entre les neutrons et les noyaux, dont la partie dépendante du spin peut être beaucoup plus importante que celle résultant de leurs interactions magnétiques, permettent d'obtenir une information sur la polarisation des spins nucléaires. Le moment pseudomagnétique μ^* des noyaux, qui mesure la force de ces interactions n'est suffisamment grand (de l'ordre d'un magnéton de Bohr) que pour un nombre limité d'espèces nucléaires. Le noyau dont le μ^* est le plus grand est le proton.

Les raisons pratiques évoquées plus haut, les méthodes de mesures utilisées, ainsi que la recherche d'une plus grande simplicité du système déterminent le choix des substances étudiées. Jusqu'à maintenant on n'a observé l'ordre magnétique nucléaire que dans un petit nombre de substances. Ce sont principalement les cristaux de CaF_2, LiH et $Ca(OH)_2$. Les expériences de diffraction des neutrons ont été effectuées uniquement sur l'hydrure de lithium. La structure de LiH est du type NaCl. Les spins de Li sont des spins $\frac{3}{2}$, ceux de H sont des spins 1/2 .

CaF_2 est une substance dont la structure magnétique (nucléaire) est encore plus simple. Les noyaux de spin 1/2, ceux du fluor, y forment un réseau cubique simple. Les noyaux de Ca occupent le centre d'un cube sur deux. Leur structure est celle d'un réseau cfc.

Dans les calculs théoriques qui suivent nous négligerons certaines imperfections des systèmes étudiés.

Pour ne nommer que quelques unes d'entre elles, mentionnons :

- l'existence des impuretés paramagnétiques évoquée plus haut
- l'existence d'une petite fraction d'autres noyaux magnétiques (comme Ca^{43} utilisé comme "sonde" dans CaF_2)
- l'inhomogénéité du champ extérieur $\vec{H}_o$

- l'imperfection de la forme de l'échantillon utilisé
- l'inhomogénéité de la température des spins due à l'inhomogénéité possible du champ de radiofréquence ou de micro-ondes, celle de la répartition des impuretés paramagnétiques, celle de la température du réseau ou la variation de beaucoup d'autres paramètres
- la variation de la température des spins pendant le temps des mesures, sous l'effet de la relaxation spin-réseau.

CHAPITRE I

I.1. INTRODUCTION

L'étude théorique de l'ordre magnétique nucléaire se compose de deux parties principales.

Dans la première, on essaye de prédire les phases ordonnées des systèmes de spins nucléaires. La nature de ces phases dépend des conditions expérimentales choisies. On peut faire varier par exemple la direction des axes cristallins par rapport au champ extérieur $\vec{H}_o$ et le champ effectif Δ/γ "vu" par les spins nucléaires. On est capable donc de faire varier, non seulement le signe de la température mais aussi l'Hamiltonien du système de spins.

Une fois la structure ordonnée connue, on tente de décrire ses propriétés. La description thermodynamique des systèmes de spins nucléaires constitue donc la deuxième partie des études théoriques.

Dans ce chapitre nous rappellerons d'abord brièvement les diverses méthodes utilisées dans les deux parties de l'étude de l'ordre magnétique nucléaire. Nous présenterons quelques uns des résultats des calculs faits dans le cas d'une structure antiferromagnétique de LiH. En utilisant l'approximation du champ moyen nous étudierons le diagramme de phase en fonction du champ $\vec{\Delta}/\gamma$ et de la température des spins. Nous utiliserons une des approximations améliorées pour calculer les fonctions thermodynamiques dans le cas du champ $\vec{\Delta}/\gamma$ nul.

Les expériences sur un cristal de LiH placé dans les conditions supposées dans notre étude, seront prochainement effectuées.

I.2. LES STRUCTURES ORDONNEES DES SPINS NUCLEAIRES

La méthode du champ moyen est une base correcte pour la prédiction des structures ordonnées des spins nucléaires. Dans cette méthode la polarisation de chaque spin $\langle \vec{I}_i \rangle$ est déterminée par le champ moyen venant des autres spins : on néglige complètement les corrélations entre les spins voisins. $\langle \vec{I}_i \rangle$ est donc donné par la fonction de Brillouin et dans le cas des spins 1/2 nous obtenons les équations suivantes :

$$\begin{cases} \Phi_i^x = \frac{1}{2} \sum_j J_{ij} \frac{\Phi_j^x}{|\vec{\Phi}_j|} \operatorname{th} \frac{\beta |\vec{\Phi}_j|}{2} \\ \Phi_i^y = \frac{1}{2} \sum_j J_{ij} \frac{\Phi_j^y}{|\vec{\Phi}_j|} \operatorname{th} \frac{\beta |\vec{\Phi}_j|}{2} \\ \Phi_i^z = - \sum_j J_{ij} \frac{\Phi_j^z}{|\vec{\Phi}_j|} \operatorname{th} \frac{\beta |\vec{\Phi}_j|}{2} \end{cases} \qquad (I.2.1)$$

où $\vec{\Phi}_i$ est ici défini par

$$\vec{\Phi}_i = \frac{\partial \langle \mathcal{H}_0' \rangle}{\partial \langle \vec{I}_i \rangle} \qquad (I.2.2)$$

Nous voyons que (I.2.1) forment un ensemble de 3N équations couplées, non linéaires, impossible à résoudre et il n'est donc pas surprenant que des méthodes approximatives aient été utilisées.

Il existe deux approches principales au problème de la résolution des équations du champ moyen (I.2.1) : la méthode de Villain [2] et celle de Luttinger et Tisza [3]. Dans les deux méthodes on se place dans un cas où les équations (I.2.1) prennent une forme beaucoup plus simple. Dans l'approche de Villain on considère le voisinage de la transition où la polarisation des spins $\vec{p}_i = \frac{1}{I_i} \langle \vec{I}_i \rangle$ est très petite : les équations (I.2.1) deviennent linéaires

$$\Phi_i^\gamma = - \alpha_\gamma \sum_j J_{ij} \langle I_j^\gamma \rangle = \lambda \langle I_i^\gamma \rangle \qquad (I.2.3)$$

où $\lambda = -4/\beta\alpha$

$\alpha_x = \alpha_y = 1 \quad ; \quad \alpha_z = -2 = \alpha$

(Bien que nous nous plaçons au voisinage de T_c nous supposons que les fluctuations

ne sont pas grandes et qu'on peut utiliser la théorie du champ moyen. Dans un certain sens nous nous plaçons donc à la limite de la zone critique où les fluctuations ne sont plus critiques, mais les polarisations restent cependant toujours petites.(Cette supposition est acceptable, car on sait que la zone critique pour les interactions dipolaires est très étroite).[27]

Dans l'approche de Luttinger et Tisza on considère le voisinage de $T = 0$ où les polarisations des spins sont égales à l'unité.

En utilisant les critères de stabilité thermodynamique on choisit entre toutes les solutions celle qui est stable. Le cas le plus simple est celui où toutes les polarisations ont le même module $|\vec{p}_i|$. Ces modules resteront égaux lorsqu'on baisse la température : les polarisations p_i satisfont *à la fois* les équations non linéaires (I.2.1) et les équations linéaires (I.2.3). On les appelle les structures "*permanentes*". Nous avons donc :

$$|\langle \vec{I}_i \rangle| = |\lambda^{-1} \vec{\Phi}_i| = p$$

où p dépend de la température.

Il arrive que les structures prévues au voisinage de la transition et à température nulle soient les mêmes. Il est raisonnable de supposer que les structures permanentes sont celles, qui sont stables dans la région intermédiaire entre $T = 0$ et $T = T_c$. Si ce n'est pas le cas on s'attend alors à trouver une transition du premier ordre dans cette région.

Avant de présenter quelques structures étudiées dans des cristaux de CaF_2 et LiH nous rappellerons les critères de stabilité. Nous les utiliserons ultérieurement dans nos calculs. Pour les températures positives la solution stable est caractérisée par :

- le minimum de l'énergie libre $F = E - TS = E - S/\beta$ (*) à température constante
- le minimum de l'entropie S à énergie constante
- le minimum de l'énergie E à entropie constante.

Pour les spins nucléaires nous choisissons le zéro d'énergie comme énergie du système à température infinie. Des systèmes à température positive ont des énergies négatives et des systèmes à température négative ont des énergies positives.

(*) Nous posons $k_B = \hbar = 1$.

La détermination des structures stables doit se faire indépendamment pour les températures positives et négatives. Pour les températures négatives le système stable est caractérisé par :

- le maximum de F à température constante
- le maximum de S à énergie constante
- le maximum de E à entropie constante.

Nous présentons ici à titre d'exemple quelques structures prévues théoriquement et observées expérimentalement dans les cristaux de CaF_2 et LiH.

a) CaF_2

(I) $\vec{H}_o \| [0,0,1]$, $T > 0$

La structure I est antiferromagnétique longitudinale, avec $\vec{k}_I = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$:

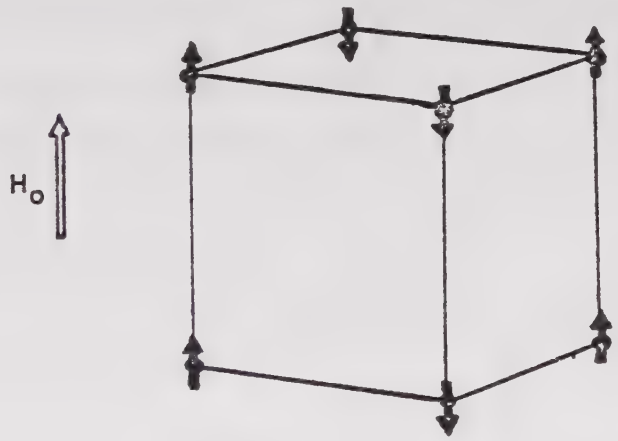


Fig.I.1a

(II) $\vec{H}_o \| [1,1,0]$, $T > 0$

La structure II est antiferromagnétique longitudinale, $\vec{k}_{II} = (0,0,\frac{\pi}{a})$

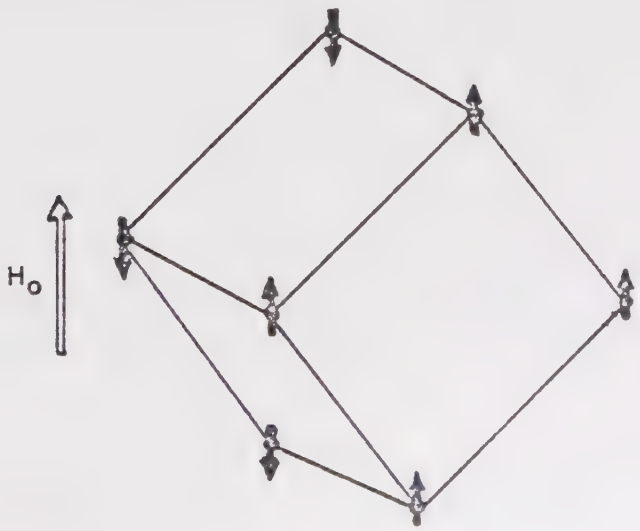


Fig.I.1b

(III) $\vec{H}_o \| [0,0,1]$, $T < 0$

La structure III est aussi antiferromagnétique longitudinale,

$\vec{k}_{III} = \vec{k}_{II} = (0,0,\frac{\pi}{a})$

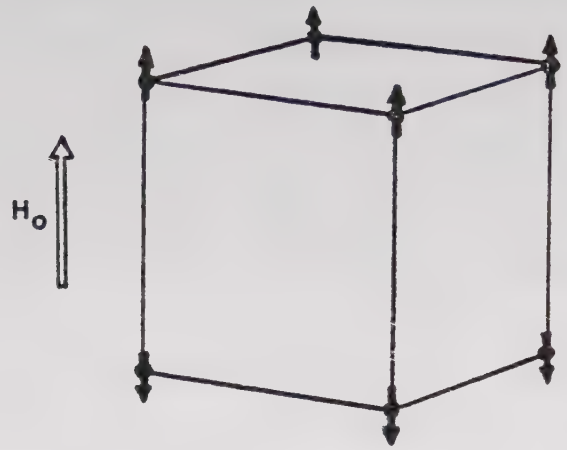


Fig.I.1c

(IV) $\vec{H}_o \| [1,1,1]$, $T < 0$

La structure IV est une structure ferromagnétique à domaines (elle est quasi-permanente). Les domaines ont la forme de minces couches perpendiculaires à la direction du champ $\vec{H}_o$.

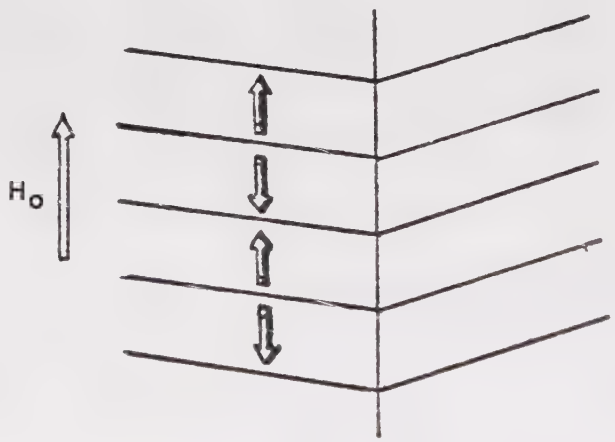


Fig.I.1d

Il est important de souligner que dans le cas des spins nucléaires la même interaction dipolaire est responsable de l'ordre et de l'existence des domaines. La forme des domaines est donc une propriété intrinsèque de l'ordre magnétique nucléaire.

b) LiH

Dans les cristaux de LiH et LiF, qui sont formés de deux espèces

nucléaires distinctes (mais avec leurs moments magnétiques $\mu = \hbar I\gamma$ proches) les structures ordonnées sont du même type que dans CaF_2 mais elles mettent simultanément en jeu les deux espèces de spins.

I.3. L'ANTIFERROMAGNETISME DANS LE CHAMP EFFECTIF $\vec{\Delta}$ NON-NUL

I.3.A. Le choix des "structures d'essai "

En présentant dans le paragraphe précédent les structures ordonnées étudiées nous avons supposé que le champ effectif $\vec{\Delta}$ vu par les spins est nul. Nous passons maintenant au cas où dans le passage rapide, on ne s'arrête pas à la résonance et où le champ effectif $\vec{\Delta}$ est donc non nul.

Nous prenons comme exemple le cas étudié expérimentalement de la structure antiferromagnétique III avec $k_{III} = (0,0,\frac{\pi}{a})$, $\vec{H}_o \| [0,0,1]$ et $T < 0$. Nous posons $\vec{\Delta} = \Delta.\hat{z}$.

On peut regarder le problème de la détermination de la structure stable comme une sorte de problème variationnel. On choisit d'abord des structures pouvant remplir le rôle de fonctions d'essai et on leur applique ensuite un des critères de stabilité thermodynamique ; par exemple, on détermine la structure d'énergie minimale (ou pour $T < 0$ maximale) à entropie constante.

Nous voyons donc que le choix des "structures d'essai " est la question primordiale. Nous présenterons ici le raisonnement physique qui déterminera le choix de ces structures. Il faut cependant souligner que seules les expériences peuvent constituer une preuve absolue des résultats.

Considérons pour le moment le cas d'un réseau cubique simple de spin 1/2.

Un raisonnement simpliste consiste à supposer que le système peut seulement être antiferromagnétique (III) ou paramagnétique (comme dans le cas $\vec{\Delta} = 0$).

Nous supposons fixée l'entropie du système : $S_o = s_o N$. Nous appelons p la polarisation des spins dans la phase paramagnétique, et p_A et p_B dans la phase antiferromagnétique. Nous pouvons alors écrire :

$$s_o = 2s(p) = s(p_A) + s(p_B) \qquad \text{(I.3.1)}$$

où s(p) est l'entropie par spin dans l'approximation du champ moyen :

$$s(p) = \ln 2 - \tfrac{1}{2}\left[(1+p)\ln(1+p) + (1-p)\ln(1-p)\right] \qquad \text{(I.3.2)}$$

A cause de la concavité de la fonction (I.3.2) nous avons toujours :

$$0 \leq p_A + p_B \leq 2p \qquad \text{(I.3.3)}$$

Prenons p_A positive et $p_A \geq p$. Nous notons $u \equiv \text{th}^{-1}(p)$.

En présence d'un champ effectif non nul $h = -\Delta/\gamma$, la polarisation de chaque spin est une fonction de Brillouin du champ *total* qu'il subit : champ extérieur plus champ dipolaire. On peut montrer que dans la phase antiferromagnétique, on a :

$$\Delta = \tfrac{1}{2} J(\vec{K}_o)(p_A - p_B)\,\frac{u_A + u_B}{u_A - u_B} \qquad \text{(I.3.4)}$$

Ici $\vec{K}_o$ est un vecteur qui définit la structure antiferromagnétique :

$$e^{i\vec{K}_o\vec{r}_{ij}} = \begin{cases} +1 & \text{si } i \text{ et } j \text{ appartiennent au même sous-réseau} \\ -1 & \text{si } i \text{ et } j \text{ appartiennent à des sous-réseaux différents} \end{cases}$$

Nous pouvons, en utilisant (I.3.1) et (I.3.4), présenter p_A et p_B comme des fonctions de Δ pour p donné. Pour des valeurs de p pas trop grandes p_A et p_B sont des fonctions uniformes de Δ comme le montre la figure suivante :

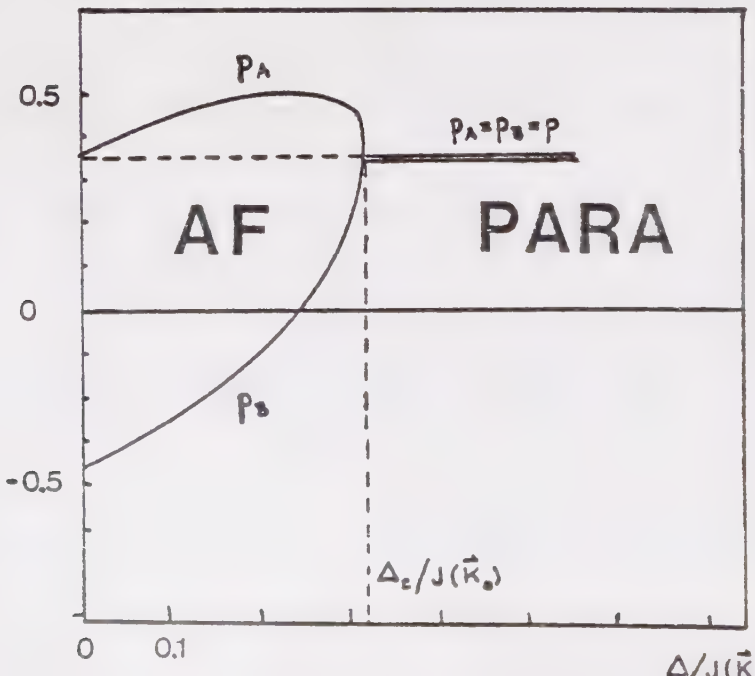


Fig. I.2

Nous comparons donc les énergies des deux phases (cf. Appendice I.2 pour les formules des champs ϕ_A, ϕ_B dans l'approximation du champ moyen) :

$$E_{para} = \frac{1}{2} N \Delta \cdot p \tag{I.3.5a}$$

$$E_{antifero} = \frac{1}{4} N \Delta \cdot (p_A + p_B) + \frac{1}{8} N (\phi_A p_A + \phi_B p_B)$$
$$= \frac{1}{4} N \Delta \cdot (p_A + p_B) + \frac{1}{16} N J(\vec{K}_0) (p_A - p_B)^2 \tag{I.3.5b}$$

Nous avons :

$$0 \leq \frac{dE_{AF}}{d\Delta} \leq \frac{dE_{para}}{d\Delta} \tag{I.3.6}$$

et dans le cas de p petit les énergies $E_{AF}(\Delta)$ et $E_{para}(\Delta)$ sont des fonctions bien définies de Δ, qui peuvent être égales seulement pour une valeur de $\Delta : \Delta_c$. Pour $\Delta = 0$ nous avons :

$$E_{AF}(0) = \frac{1}{4} N J(\vec{K}_0) p^2 > E_{para}(0) = 0 \tag{I.3.7}$$

Nous voyons donc que la phase antiferromagnétique est stable pour les valeurs de Δ inférieures à Δ_c.

La transition à $\Delta = \Delta_c$ est du deuxième ordre, car p_A et p_B tendent vers p pour $\Delta \to \Delta_c$.

Pour les valeurs de p plus grandes (donc pour les entropies plus petites) le raisonnement présenté ici prévoit une transition du premier ordre. Nous verrons cependant que le choix des structures d'essais serait dans ce cas trop simpliste.

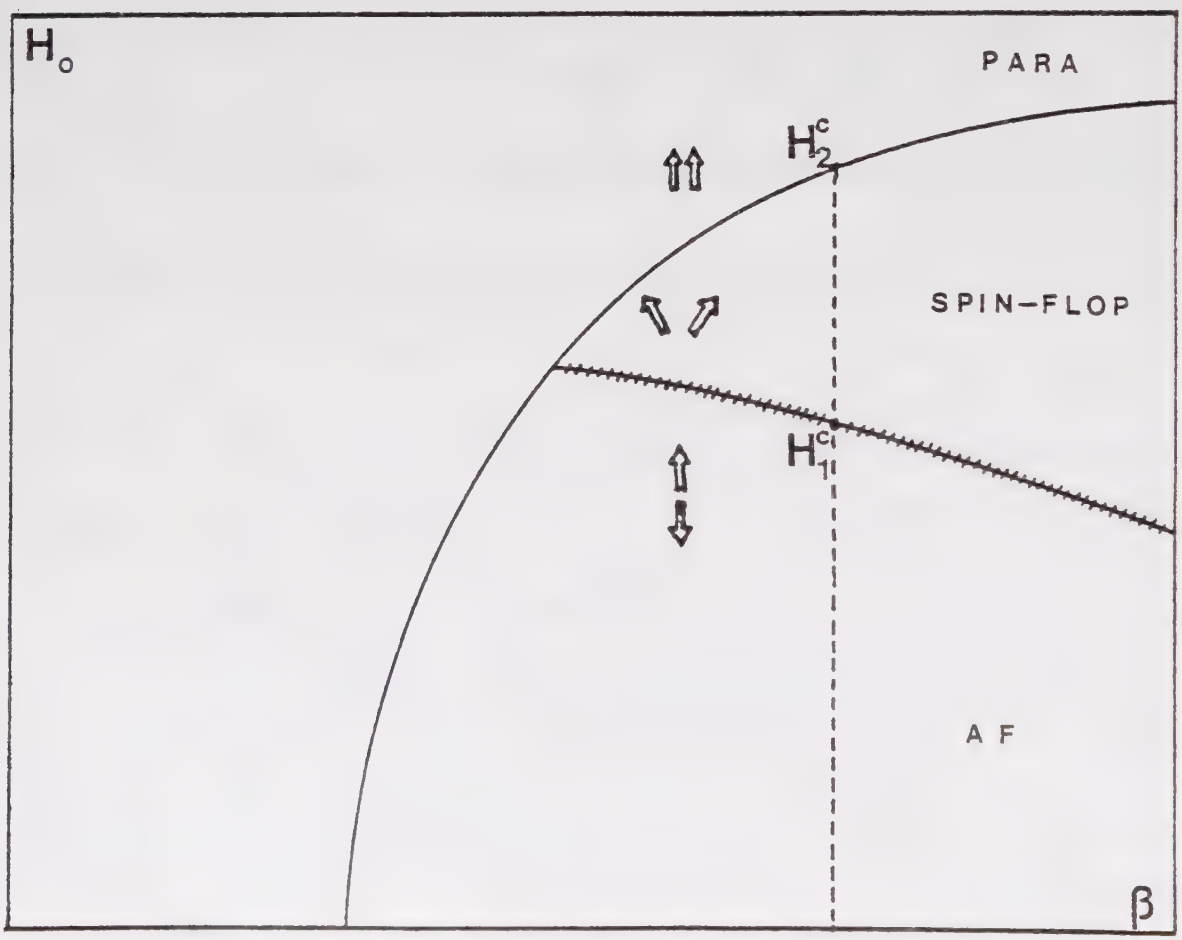
Pour le voir, rappelons un cas analogue de l'antiferromagnétisme électronique. Malgré les différences essentielles entre l'ordre électronique et l'ordre nucléaire nous pourrons utiliser leurs points communs pour résoudre notre problème. Considérons donc le cas des spins électroniques intéragissant via l'Hamiltonien de Heisenberg avec une faible anisotropie. Nous choisissons l'axe Oz comme axe de l'anisotropie, T est positive ici. Nous appliquons le champ extérieur $\vec{H}_o$ parallèlement à cet axe.

En champ nul la phase stable (pour les températures suffisamment basses)

est la phase antiferromagnétique longitudinale où des polarisations des sous-réseaux sont parallèles à Oz. La phase antiferromagnétique transverse est moins stable, mais cependant, contrairement à la phase longitudinale, sa susceptibilité χ (au champ parallèle à l'axe Oz) est grande.

Si nous augmentons le champ extérieur H_o la contribution à l'énergie libre, venant de l'interaction avec ce champ devient donc importante. Il est donc naturel que pour un certain champ $H_c^{(1)}$ le système subisse une transition du premier ordre vers la phase non-longitudinale. Dans cette phase les spins sont alignés selon la direction du champ local, *total* et forment une structure "en parapluie". On appelle cette phase la phase *spin-flop*.

Si nous augmentons encore le champ extérieur l'angle entre les polarisations des spins des deux sous-réseaux diminuera et pour $H_o = H_c^{(2)}$ le système subira une transition du deuxième ordre vers la phase paramagnétique :



//// – coexistence des phases

Fig.I.3

$H_c^{(1)}$ et $H_c^{(2)}$ sont bien sûr des fonctions de la température. Remarquons qu'à H_c H_1^c deux phases peuvent coexister et, de plus, dans une proportion quelconque.

Cet exemple tiré de la théorie du magnétisme électronique nous montre qu'il faut, en cherchant la phase stable, inclure dans les structures d'essais une phase qui ait une grande susceptibilité et dont l'énergie d'interaction spin-spin soit proche de celle de la phase antiferromagnétique, à faible susceptibilité longitudinale.

Dans le cas des spins nucléaires, soumis à des interactions dipolaires tronquées, on ne peut pas avoir de transition vers une phase spin-flop, à cause de la forte anisotropie de l'Hamiltonien.

Dans le cas considéré, où $H_o \| [0,0,1]$ et $T < 0$, il existe une seule structure ayant les propriétés requises. C'est la structure ferromagnétique IV à domaines perpendiculaires au champ H_o.

Nous pouvons introduire cette structure de la façon suivante : nous considérons une phase mixte composée de minces tranches para- et antiferro-magnétiques perpendiculaires au champ H_o. Ainsi cette phase contient des domaines antiferromagnétiques (III), alors que son caractère ferromagnétique à domaines (IV) se manifeste par une modulation de l'aimantation macroscopique (quand on passe des domaines para- à antiferro-magnétiques) :

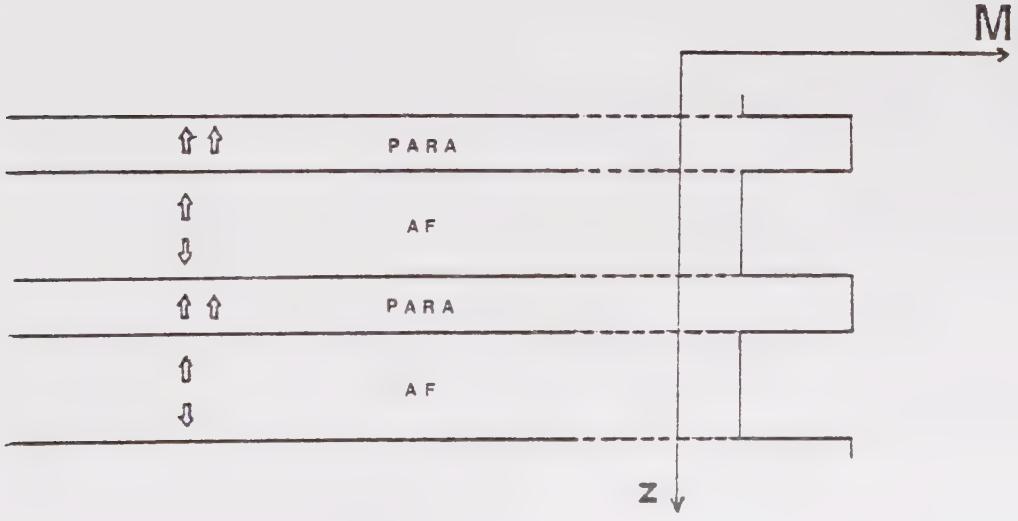


Fig. I.4

Nous verrons qu'en changeant le champ extérieur nous changeons les proportions de ces deux phases.

Le raisonnement ci-dessus a permis de choisir la structure mixte comme structure d'essai. Une telle structure a été effectivement observée dans un système avec une espèce de spins CaF_2 [1] en accord qualitatif avec la théorie du champ moyen[1].

Dans le cas des systèmes avec deux espèces de spins, comme LiH par exemple, ce raisonnement reste valable. On peut montrer qu'un domaine paramagnétique ou antiferromagnétique l'est *à la fois* pour les deux espèces de spins.

I.3.B. Les phases ordonnées de LiH dans le champ effectif Δ non-nul

Passons maintenant au cas du cristal de LiH. Nous considérons la même situation expérimentale que dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire, $\vec{H}_o \| [0,0,1]$ et $T < 0$. Nous supposons que l'échantillon est un ellipsoïde caractérisé par une constante ξ (voir Appendice I.1).

Nous cherchons alors les structures stables dans le champ effectif Δ/γ non-nul en fonction de la température du système de spins.

Pour fixer les notations, rappelons explicitement l'Hamiltonien du système :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}'_D = &\frac{1}{2}\sum_{ij} A_{ij}\left[2I_j^i I_j^j - \frac{1}{2}\left(I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j\right)\right] + \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} B_{\mu\nu}\left[2S_j^\mu S_j^\nu - \frac{1}{2}\left(S_+^\mu S_-^\nu + S_-^\mu S_+^\nu\right)\right] + \\ &+ 2\sum_{i\mu} C_{i\mu} I_j^i S_j^\mu \end{aligned} \qquad \text{(I.3.B.1a)}$$

où I^i décrivent les spins de ^1H ($I = 1/2$)
et S^μ décrivent les spins de ^7Li ($S = 3/2$).

Les coefficients d'interaction sont donnés par :

$$A_{ij} = \gamma_I^2 \hbar \frac{1-3\cos^2\vartheta_{ij}}{2r_{ij}^3}$$

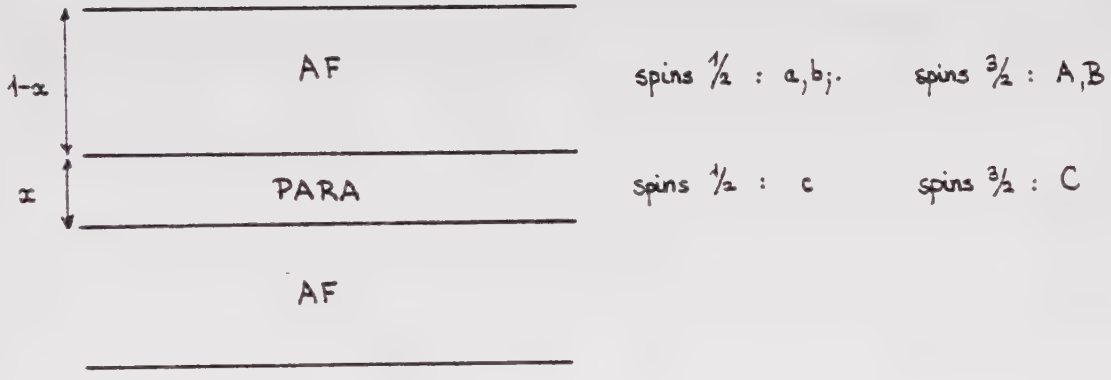
$$B_{\mu\nu} = \gamma_S^2 \hbar \frac{1-3\cos^2\vartheta_{\mu\nu}}{2r_{\mu\nu}^3}$$

$$C_{i\mu} = \gamma_I \gamma_S \hbar \frac{1-3\cos^2\vartheta_{i\mu}}{2r_{i\mu}^3} \qquad \text{(I.3.B.1b}$$

où γ_I et γ_S sont les rapports gyromagnétiques des spins I et S. Nous posons $\alpha = \frac{\gamma_I}{\gamma_S}$.

Nous choisissons comme structure d'essai la structure mixte décrite dans le paragraphe précédent, constituée de domaines paramagnétiques et antiferromagnétiques longitudinaux sous forme de tranches minces perpendiculaires à la direction Oz.

L'état du système est caractérisé par des polarisations des spins p_i et p_μ : $p_i = \frac{1}{2}\langle I_z^i \rangle$; $p_\mu = \frac{3}{2}\langle S_z^\mu \rangle$.



Nous appelons x et 1-x les volumes relatifs des phases para- et antiferromagnétique.

En utilisant un raisonnement identique à celui de l'Appendice I.2 nous écrivons les formules suivantes pour les fréquences locales $\omega^T \equiv \phi.\gamma + \Delta \equiv \omega + \Delta$

$$\begin{cases}
\omega_A^T = \Delta + \frac{q_1}{2}(p_A - p_B) + \frac{q_2}{2}(p_A + p_B) + \frac{\tilde{q}_3}{2}(p_a - p_b) + \frac{\tilde{q}_4}{2}(p_a + p_b) + \pi_1\left[x p_c + (1-x)\frac{p_a+p_b}{2}\right] + \tilde{\pi}_2\left[x p_c + (1-x)\frac{p_a+p_b}{2}\right] \\
\omega_B^T = \Delta - \frac{q_1}{2}(p_A - p_B) + \frac{q_2}{2}(p_A + p_B) - \frac{\tilde{q}_3}{2}(p_a - p_b) + \frac{\tilde{q}_4}{2}(p_a + p_b) + \pi_1\left[x p_c + (1-x)\frac{p_A+p_B}{2}\right] + \tilde{\pi}_2\left[x p_c + (1-x)\frac{p_a+p_b}{2}\right] \\
\omega_a^T = \alpha\Delta + \frac{\tilde{q}_1}{2}(p_A - p_B) + \frac{\tilde{q}_2}{2}(p_A + p_B) + \frac{q_3}{2}(p_a - p_b) + \frac{q_4}{2}(p_a + p_b) + \tilde{\pi}_1\left[x p_c + (1-x)\frac{p_A+p_B}{2}\right] + \pi_2\left[x p_c + (1-x)\frac{p_a+p_b}{2}\right] \\
\omega_b^T = \alpha\Delta - \frac{\tilde{q}_1}{2}(p_A - p_B) + \frac{\tilde{q}_2}{2}(p_A + p_B) - \frac{q_3}{2}(p_a - p_b) + \frac{q_4}{2}(p_a + p_b) + \tilde{\pi}_1\left[x p_c + (1-x)\frac{p_A+p_B}{2}\right] + \pi_2\left[x p_c + (1-x)\frac{p_a+p_b}{2}\right] \\
\omega_c^T = \Delta + q_2 p_c + \tilde{q}_4 p_c + \pi_1\left[x p_c + \frac{1-x}{2}(p_A + p_B)\right] + \tilde{\pi}_2\left[x p_c + (1-x)\frac{p_a+p_b}{2}\right] \\
\omega_c^T = \alpha\Delta + \tilde{q}_2 p_c + q_4 p_c + \tilde{\pi}_1\left[x p_c + (1-x)\frac{p_A+p_B}{2}\right] + \pi_2\left[x p_c + (1-x)\frac{p_a+p_b}{2}\right]
\end{cases} \qquad \text{(I.3.B.2)}$$

où

$$q_1 = 3B(\vec{K}_0) \equiv 3q^{(1)} \qquad \tilde{q}_1 = 3C(\vec{K}_0) = 3q^{(3)}$$

$$q_2 = 3B(0) \equiv 3q^{(2)} \qquad \tilde{q}_2 = 3C(0) = 3q^{(2)}\alpha$$

$$\tilde{q}_3 = C(\vec{K}_0) \equiv q^{(3)} \qquad q_3 = A(\vec{K}_0) = B(\vec{K}_0)\alpha^2 = q^{(1)}\alpha^2$$

$$\tilde{q}_4 = C(0) = B(0)\cdot\alpha = q^{(2)}\alpha \qquad q_4 = A(0) = B(0)\alpha^2 = q^{(2)}\alpha^2 \qquad \text{(I.3.B.3)}$$

En regardant les cas particuliers $\begin{cases} p_a = p_b = p_c = p \\ p_A = p_B = p_C = 0 \end{cases}$ et $\begin{cases} p_a = p_b = p_c = 0 \\ p_A = p_B = p_C = p \end{cases}$ nous trouvons :

$$\tilde{q}_4 + \tilde{\pi}_2 = -\tfrac{1}{2}C(0)\,\xi \qquad q_2 + \pi_1 = 3\left[-\tfrac{1}{2}C(0)\right]\tfrac{1}{\alpha}\xi$$

$$q_4 + \pi_2 = -\tfrac{1}{2}C(0)\,\alpha\xi \qquad \tilde{q}_2 + \tilde{\pi}_1 = 3\left[-\tfrac{1}{2}C(0)\right]\xi$$

(I.3.B.4a)

(ξ est une constante dépendante de la forme de l'échantillon, pour l'échantillon sphérique $\xi = 0$)

d'où

$$\pi_1 = \frac{3\pi}{\alpha^2}, \qquad \pi_2 \equiv \pi = -\alpha^2\left(\frac{\xi}{2} + 1\right)q^{(2)} \qquad \text{(I.3.B.4b)}$$

$$\tilde{\pi}_1 = \frac{3\pi}{\alpha}, \qquad \tilde{\pi}_2 = \frac{\pi}{\alpha}$$

Si nous utilisons les notations :

$$\Phi \equiv \frac{3}{\alpha}\left(p_e - \frac{p_A+p_B}{2}\right) + \left(p_c - \frac{p_a+p_b}{2}\right) \tag{I.3.B.5}$$

$$\Phi_{AF} \equiv \frac{3}{\alpha}\,\frac{p_A+p_B}{2} + \frac{p_a+p_b}{2} \tag{I.3.B.6}$$

$$\Phi_p \equiv \frac{3}{\alpha}\,p_e + p_c \tag{I.3.B.7}$$

$$\text{et}\quad \tilde{\Delta} \equiv \Delta + \frac{x}{\alpha}\,x\Phi \tag{I.3.B.8}$$

les équations (I.3.B.2) prennent la forme suivante :

$$\begin{cases}
\omega_A^T = \tilde{\Delta} + \left(-\frac{1}{2}\alpha\xi\right) q^{(2)}\Phi_{AF} + 3q^{(1)}\,\frac{p_A-p_B}{2} + q^{(3)}\,\frac{p_a-p_b}{2} \\
\omega_B^T = \tilde{\Delta} + \left(-\frac{1}{2}\alpha\xi\right) q^{(2)}\Phi_{AF} - 3q^{(1)}\,\frac{p_A-p_B}{2} - q^{(3)}\,\frac{p_a-p_b}{2} \\
\omega_a^T = \alpha\tilde{\Delta} + \alpha\left(-\frac{1}{2}\alpha\xi\right) q^{(2)}\Phi_{AF} + 3q^{(3)}\,\frac{p_A-p_B}{2} + q^{(1)}\alpha^2\,\frac{p_a-p_b}{2} \\
\omega_b^T = \alpha\tilde{\Delta} + \alpha\left(-\frac{1}{2}\alpha\xi\right) q^{(2)}\Phi_{AF} - 3q^{(3)}\,\frac{p_A-p_B}{2} - q^{(1)}\alpha^2\,\frac{p_a-p_b}{2} \\
\omega_e^T = \tilde{\Delta} - \left(\frac{1}{2}\xi+1\right)\alpha q^{(2)}\Phi_{AF} + \alpha q^{(2)}\Phi_p \\
\omega_c^T = \alpha\tilde{\Delta} - \left(\frac{1}{2}\xi+1\right)\alpha^2 q^{(2)}\Phi_{AF} + \alpha^2 q^{(2)}\Phi_p
\end{cases} \tag{I.3.B.9}$$

Nous pouvons écrire les formules pour l'énergie et l'entropie du système (le nombre total de spins étant 2N) :

$$E = Nx\left\{\Delta\,\frac{1}{2}(3p_e+\alpha p_c) + \frac{1}{4}(3p_e\omega_e + p_c\omega_c)\right\} + \\ + \frac{N}{2}(1-x)\left\{\Delta\left(\frac{3}{\alpha}\,\frac{p_A+p_B}{2} + \frac{p_a+p_b}{2}\right)\alpha + \frac{1}{4}3(\omega_A p_A + \omega_B p_B) + \frac{1}{4}(\omega_a p_a + \omega_b p_b)\right\} \tag{I.3.B.10}$$

$$\text{et}\quad S = Nx\left\{s_e^{3/2} + s_c^{1/2}\right\} + \frac{N}{2}(1-x)\left\{s_A^{3/2} + s_B^{3/2} + s_a^{1/2} + s_b^{1/2}\right\} \tag{I.3.B.11}$$

Les fonctions $s^{3/2}$ et $s^{1/2}$ ont la forme suivante :

$$s^{3/2}(p) = 3u(1-p) + \ln\frac{1-e^{-8u}}{1-e^{-u}} \tag{I.3.B.12}$$

$$s^{1/2}(p) = \ln 2 - \frac{1}{2}\left[(1+p)\ln(1+p) + (1-p)\ln(1-p)\right] \tag{I.3.B.13}$$

où $s_A^{3/2} \equiv s^{3/2}(p_A)$ etc.

Nous avons aussi introduit u par les équations :

spins 1/2 : $p \equiv f(u) = \text{th}\, u$ (I.3.B.13a)

spins 3/2 : $p \equiv \mathcal{F}(u) = \frac{1}{3}\left[4\,\text{cth}(4u) - \text{cth}\, u\right]$ (I.3.B.13b)

La méthode de calcul que nous utilisons consiste à considérer les valeurs fixes de Δ et β et à déterminer $p_A, p_B, p_C, p_a, p_b, p_c$ et x de façon à maximiser l'énergie libre (car T < 0).

Nous avons donc à résoudre un ensemble de sept équations couplées

$$\begin{cases} \dfrac{\partial F}{\partial p_\lambda} = 0 & (\lambda = A, B, C, a, b, c) \\ \dfrac{\partial F}{\partial x} = 0 \end{cases} \qquad \text{(I.3.B.14)}$$

Les six premières équations sont les équations du champ moyen :

$$\begin{cases} \dfrac{2}{|\beta|}\, \mathcal{F}^{-1}(p_A) = \omega_A^T \\ \cdots \\ \dfrac{2}{|\beta|}\, \mathcal{F}^{-1}(p_c) = \omega_c^T \end{cases} \qquad \text{(I.3.B.14a)}$$

où $\omega_A^T \ldots \omega_C^T$ sont données par (I.3.B.9).

La dernière équation s'écrit :

$$0 = \frac{1}{|\beta|}\left\{\left(\delta_C - \frac{\delta_A + \delta_B}{2}\right) + \left(\delta_c - \frac{\delta_a + \delta_b}{2}\right)\right\} +$$
$$+ \frac{1}{2}\,\tilde{\Delta}\alpha\mathcal{P} + \frac{1}{4}\,q^{(2)}\alpha^2\mathcal{P}^2 - \frac{1}{4}\,\xi\, q^{(2)}\alpha^2\mathcal{P}\mathcal{P}_{AF} - \frac{1}{16}\left[9q^{(4)}(p_A - p_B)^2 + q^{(4)}\alpha^2(p_a - p_b)^2 + 6q^{(3)}(p_A - p_B)(p_a - p_b)\right] \qquad \text{(I.3.B.14b)}$$

Il est également nécessaire de s'assurer que l'énergie libre de la phase mixte ainsi calculée est effectivement plus grande que celle de la phase para- ou antiferromagnétique (avec les mêmes valeurs de Δ et β). Les cas où il n'y a pas de phase mixte et où la transition est du deuxième ordre constituent les cas spéciaux de cette théorie.

Dans ce but on calcule les changements des énergies F_{para}, F_{AF} et F_{mixte}

avec le champ Δ. Le calcul est un peu compliqué et nous ne le présenterons pas ici.

En résolvant le système des équations (I.3.B.14) et en vérifiant le critère de stabilité on trouve le diagramme des phases suivant :

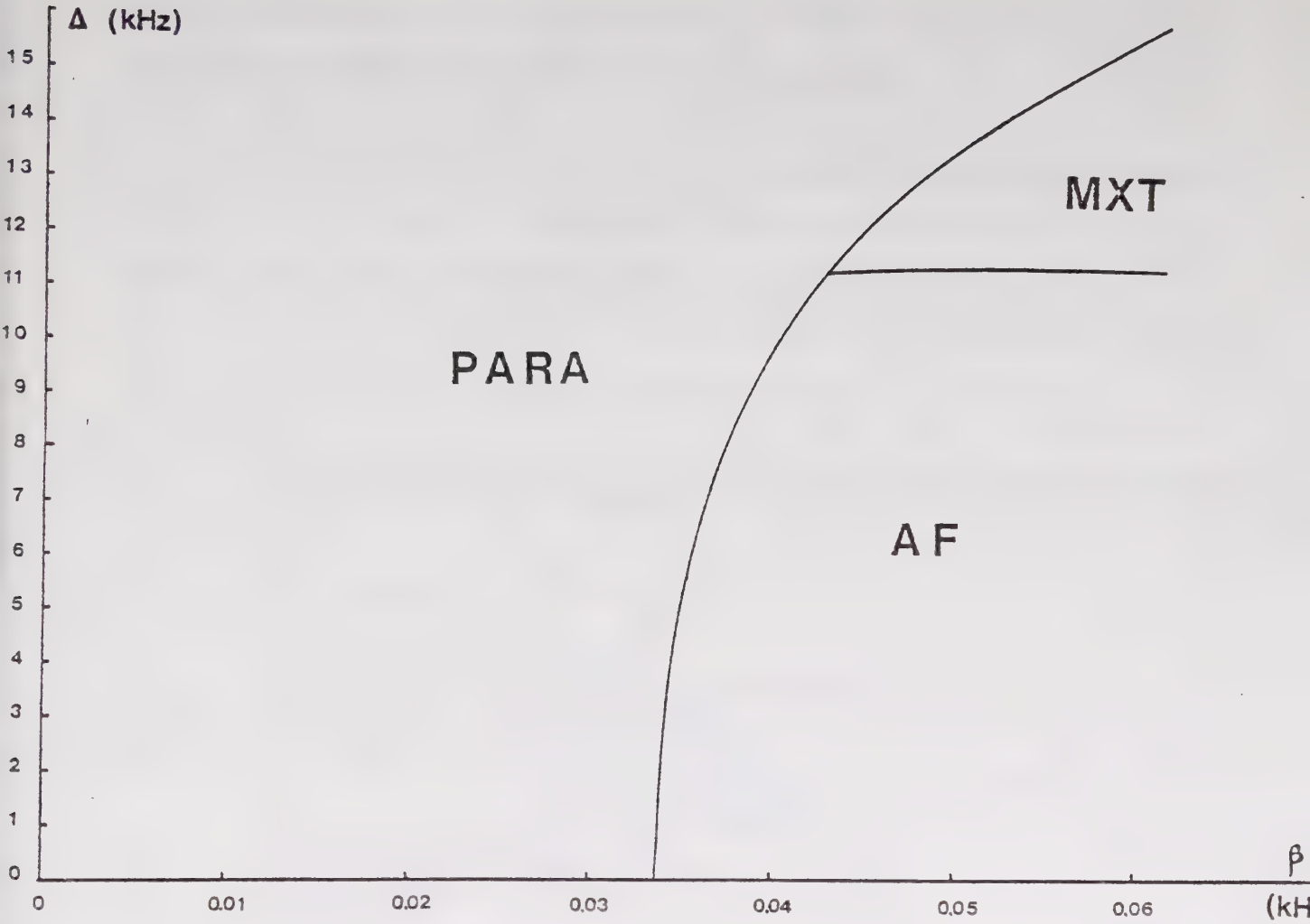


Fig.I.5

Le résultat le plus remarquable de ce calcul est le suivant :
à température fixe les diverses polarisations $p_A,\ldots,p_C$ restent constantes

dans tout l'intervalle de champ où coexistent les deux phases. Ceci ressort directement des équations (I.3.B.9) où x n'intervient que via $\tilde{\Delta} = \Delta + \frac{r}{\alpha} x \mathcal{P}$. Le paramètre x dépend donc linéairement de Δ :

$$x = \frac{\Delta - \Delta_c^{(1)}}{\Delta_c^{(2)} - \Delta_c^{(1)}} \qquad \text{(I.3.B.15)}$$

où $\Delta_c^{(1)}$ et $\Delta_c^{(2)}$ sont des champs critiques correspondant aux valeurs $x = 0$ et $x = 1$. Nous avons :

$$\Delta_c^{(2)} - \Delta_c^{(1)} = \frac{r}{\alpha}\left[\frac{3}{\alpha}\left(p_a - \frac{p_A + p_B}{2}\right) + \left(p_c - \frac{p_a + p_b}{2}\right)\right] \qquad \text{(I.3.B.16)}$$

Une différence importante entre le cas des spins nucléaires et le cas électronique évoqué plus haut est la portée des interactions. A cause de la longue portée des interactions dipolaires, le champ extérieur dans un domaine de la phase mixte (nucléaire) n'est pas seulement le champ appliqué - le champ effectif Δ - mais aussi le champ produit par les autres domaines. La contribution des domaines extérieurs dépend du paramètre x. Ainsi si nous changeons le volume relatif des phases para- et antiferro-magnétique nous devons modifier également le champ Δ/γ pour que le champ total reste constant.

A température constante nous avons donc tout un intervalle de champs de transition : $[\frac{\Delta_c^{(1)}}{\gamma}, \frac{\Delta_c^{(2)}}{\gamma}]$. Nous pouvons illustrer cette situation par la figure schématique, analogue à la figure I.3 du cas électronique :

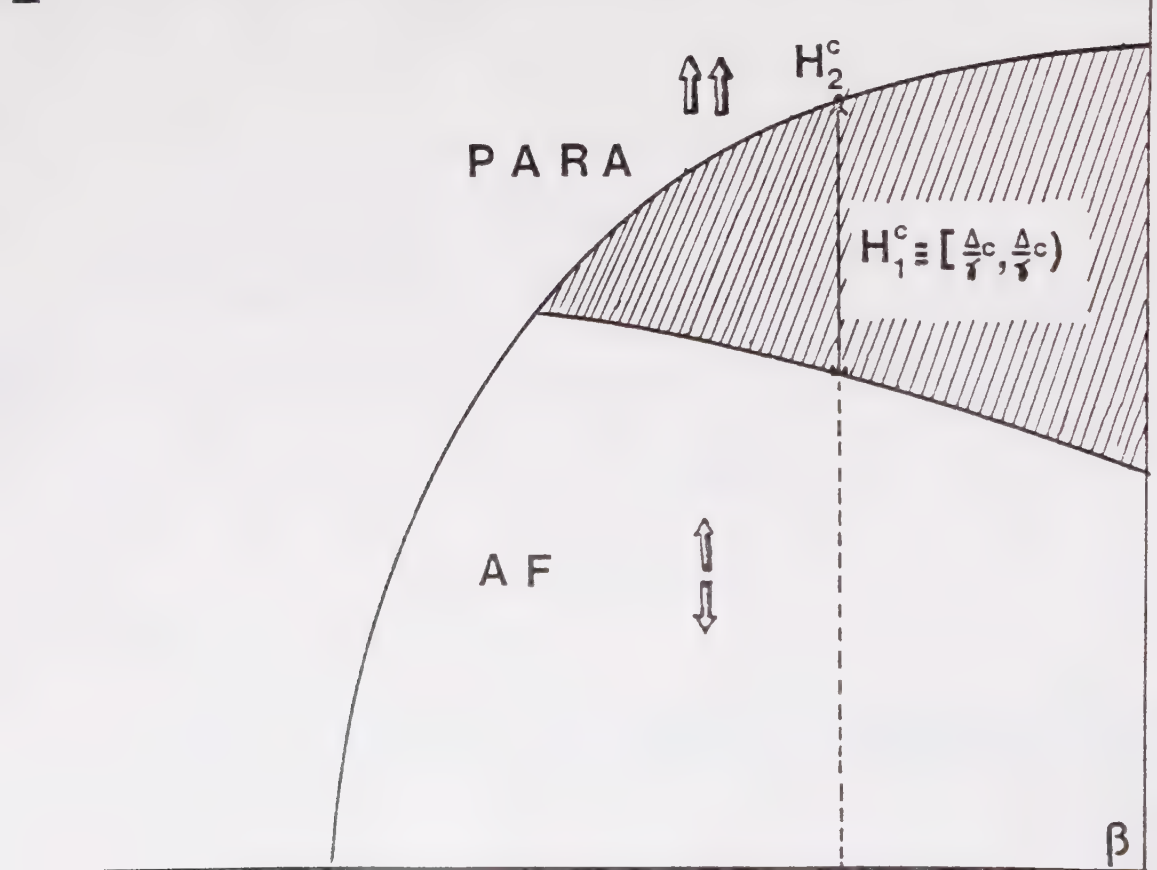


Fig. I.6

Remarques :

1. Nous avons choisi la température inverse β comme paramètre fixe. On peut la remplacer par l'entropie S du système grâce à l'équation (I.3.B.11).

2. Nous avons pu résoudre numériquement le système d'équations (I.3.B.14) (avec les critères de stabilité), parce que les équations ne sont pas toutes couplées entre elles. Si l'on essaye d'améliorer l'approximation, en tenant compte des corrélations à courte portée, on couple les sept équations et l'on obtient alors un problème non-linéaire dont la résolution numérique est inextricable.

I.4. LA THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME DES SPINS NUCLEAIRES

Une fois que la structure de la phase ordonnée est établie, on essaye de trouver ses propriétés thermodynamiques.

Pour étudier la thermodynamique du système des spins nucléaires on utilise les méthodes habituelles de la théorie du magnétisme. Nous rappellerons ici quelques approches utilisées dans cette étude.

(i) *Théorie du champ moyen*[4]. Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, dans la théorie du champ moyen on néglige les corrélations à courte portée entre les spins. Le but des méthodes plus élaborées sera donc de prendre en compte ces corrélations, au moins partiellement.

Il est nécessaire de souligner, que malgré sa simplicité, la théorie du champ moyen reste (en dehors de la zone critique bien sûr) une assez bonne approximation pour décrire les propriétés des structures ordonnées.

(ii) *Théorie des ondes des spins*[5] *et la RPA*[6]

La théorie des ondes des spins développée pour décrire le magnétisme électronique a trouvé son utilisation dans l'étude des spins nucléaires.

Dans les calculs effectués dans le cas nucléaire on s'est limité à l'approximation dite linéaire, dans laquelle les excitations élémentaires - les magnons - n'interagissent pas entre eux. Ainsi on suppose que les magnons

forment un gaz de bosons libres.

Une des conséquences de cette approximation est la suivante :

$$\langle I_j^i \rangle = I \qquad \text{(I.4.1)}$$

La théorie linéaire des ondes des spins est justifiée seulement dans le cas de basses températures et pour des spins S grands.

L'approximation des phases aléatoires (RPA) peut être considérée comme une généralisation de la théorie des ondes de spins[6]. On suppose ici que - à la différence de (I.4.1) - la valeur de $\langle I_z^i \rangle$ est donnée par :

$$\langle I_j^i \rangle = pI \qquad \text{(I.4.2)}$$

où la polarisation p est une constante calculée par une procédure self-consistente.

Les magnons ont une énergie "renormalisée" par rapport à la théorie des ondes de spins

$$\Omega(\vec{k}) = p\omega(\vec{k}) \qquad \text{(I.4.3)}$$

mais leur statistique reste pratiquement la même :

$$n_{\vec{k}} = \frac{p}{e^{\beta p \omega(\vec{k})} - 1} \qquad \text{(I.4.4)}$$

Dans les deux approches théoriques :
- on ne prend en compte que certaines excitations élémentaires approximatives du système (les ondes de spins) ;
- on néglige les interactions entre ces excitations ;
- la statistique de ces excitations en découle sans approximation supplémentaire.

Il est donc permis de dire que l'approximation des ondes de spins ainsi que la RPA ne forment pas une approche systématique, théoriquement correcte à la description thermodynamique du système des spins nucléaires.

(iii) *La méthode des traces restreintes*

Cette méthode développée par Kirkwood[7] pour étudier l'ordre dans

les mélanges binaires a été utilisée pour les systèmes de spins nucléaires par M.Goldman et G.Sarma[8]. La méthode des traces restreintes n'est pas une approche systématique de l'étude de la thermodynamique, néanmoins elle a des avantages réels en comparaison avec les méthodes décrites plus haut. Elle fournit un développement des fonctions thermodynamiques dans lequel le premier terme est équivalent à la théorie du champ moyen. Les autres termes donnent des corrections à cette théorie, ils sont dûs aux corrélations à courte portée entre les spins. La méthode des traces restreintes est aussi applicable dans la phase désordonnée.

Nous donnons ici un résumé de la méthode dans le cas le plus simple d'un ferromagnétique.

L'espace de Hilbert H des états du système de N spins (avec l'Hamiltonien $= \Delta I_z + \mathcal{H}_{sec}$, où $\mathcal{H}_{sec}$ est l'Hamiltonien d'interaction, séculaire) peut être décomposé en une somme de sous-espaces H_p. H_p est un sous-espace engendré par des vecteurs propres de $I_z = \sum_i I_z^i$ qui appartiennent à la valeur propre fixe de I_z :

$$\langle I_z \rangle = N p I \tag{I.4.5}$$

La fonction de partition Z peut s'écrire comme une somme des *traces restreintes* aux sous-espaces H_p :

$$Z = Tr\, e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_p Tr_{H_p} e^{-\beta\mathcal{H}} \tag{I.4.6}$$

Si maintenant les traces restreintes ont un maximum pour une certaine valeur de p:p_o, alors dans la limite thermodynamique

$$\ln Z = \ln Tr_{H_{p_o}} e^{-\beta\mathcal{H}} + O(\ln N) + O(1) \underset{L.Th.}{=} \ln Tr_{H_{p_o}} e^{-\beta\mathcal{H}} \equiv \ln Tr' e^{-\beta\mathcal{H}} \tag{I.4.7}$$

Nous avons donc :

$$\ln Z = \ln Tr'1 + \ln \frac{Tr' e^{-\beta\mathcal{H}}}{Tr'1} = S_W(p) + \ln \frac{Tr' e^{-\beta\mathcal{H}}}{Tr'1} =$$

$$= S_W(p) - \tfrac{1}{2}\beta N \cdot \Delta \cdot p + \ln \frac{Tr' e^{-\beta\mathcal{H}_{sec}}}{Tr'1} \tag{I.4.8}$$

où $S_W(p)$ est l'entropie dans l'approximation du champ moyen. La méthode des traces restreintes consiste à calculer approximativement (I.4.8) (par un

développement de $\ln \frac{Tr' e^{-\beta \mathcal{H}_{sec}}}{Tr' 1}$ en β), et ensuite calculer p_o par la condition

$$\left.\frac{\partial \ln Z}{\partial p}\right|_{p_o} = 0 \qquad \text{(I.4.9)}$$

Si l'on prend seulement le premier terme du développement en β :

$$-\beta \frac{Tr' \mathcal{H}_{sec}}{Tr' 1} \qquad \text{(I.4.10)}$$

alors on obtient

$$F_W = -T \ln Z^{(*)} = -T S_W + E_W \qquad \text{(I.4.11)}$$

l'énergie libre du champ moyen.

Les termes suivants du développement fournissent des corrections à la théorie du champ moyen.

I.5. LA THERMODYNAMIQUE DE LA PHASE ANTIFERROMAGNETIQUE DANS LiH

Nous illustrerons le paragraphe précédent par l'exemple d'une structure antiferromagnétique dans un cristal de LiH. Nous considérons le cas de $H_o \parallel [0,0,1]$, $T < 0$ et le champ effectif Δ nul. Cette structure a été mise en évidence et étudiée en champ effectif nul par diffraction de neutrons.

La structure antiferromagnétique est la suivante :

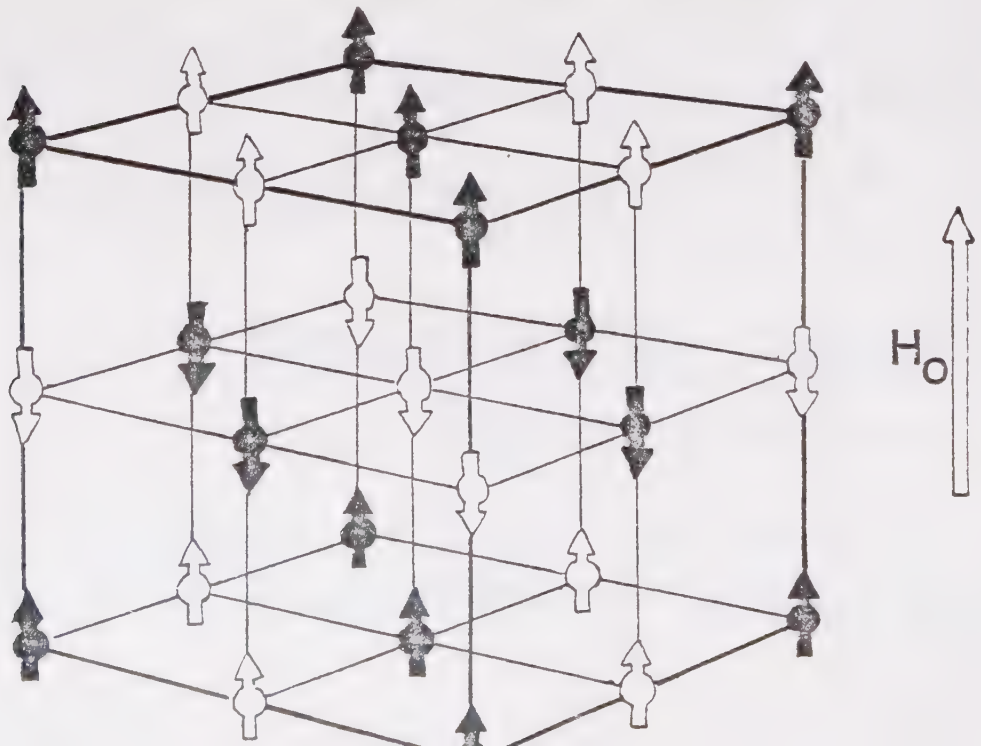


Fig.I.7

Nous introduisons les notations suivantes :

				les indices
N spins 1/2	"up"	:	I	i,j,k...
	"down"	:	$\tilde{I}$	u,v,w...
N spins 3/2	"up"	:	S	$\alpha,\beta,\ldots$
	"down"	:	$\tilde{S}$	$\mu,\nu,\ldots$

L'Hamiltonien dipolaire tronqué s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}'_D = {} & \frac{1}{2}\sum_{ij} A_{ij}\left[2I_i^3 I_j^3 - \tfrac{1}{2}\left(I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+\right)\right] + \frac{1}{2}\sum_{uv} A_{uv}\left[2\tilde{I}_u^3\tilde{I}_v^3 - \tfrac{1}{2}\left(\tilde{I}_u^+\tilde{I}_v^- + \tilde{I}_u^-\tilde{I}_v^+\right)\right] + \\
& + \sum_{iu} A_{iu}^*\left[2I_i^3\tilde{I}_u^3 - \tfrac{1}{2}\left(I_i^+\tilde{I}_u^- + I_i^-\tilde{I}_u^+\right)\right] + \\
& + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta}\left[2S_\alpha^3 S_\beta^3 - \tfrac{1}{2}\left(S_\alpha^+ S_\beta^- + S_\alpha^- S_\beta^+\right)\right] + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} B_{\mu\nu}\left[2\tilde{S}_\mu^3\tilde{S}_\nu^3 - \tfrac{1}{2}\left(\tilde{S}_\mu^+\tilde{S}_\nu^- + \tilde{S}_\nu^+\tilde{S}_\mu^-\right)\right] + \\
& + \sum_{\alpha\mu} B_{\alpha\mu}^*\left[2S_\alpha^3\tilde{S}_\mu^3 - \tfrac{1}{2}\left(S_\alpha^+\tilde{S}_\mu^- + S_\alpha^-\tilde{S}_\mu^+\right)\right] + \\
& + 2\sum_{i\alpha} C_{i\alpha} I_i^3 S_\alpha^3 + 2\sum_{u\alpha} C_{u\alpha}^*\tilde{I}_u^3 S_\alpha^3 + 2\sum_{i\mu} C_{i\mu}^* I_i^3\tilde{S}_\mu^3 + 2\sum_{u\mu} C_{u\mu}\tilde{I}_u^3\tilde{S}_\mu^3
\end{aligned} \qquad (I.5.1)$$

Nous appliquons la méthode des traces restreintes décrite plus haut à cet Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{sec} = \mathcal{H}'_D$$

Nous calculons les termes du développement jusqu'au deuxième ordre en β. Nous obtenons ainsi des termes en β dans la formule de l'énergie du système (et les termes en β^2 de l'entropie du système).

Il est commode d'introduire, à la place des polarisations p et P (des spins 1/2 et 3/2 respectivement) les variables x et R définies par les formules suivantes :

$$x = \tfrac{1}{2} p = \langle I_3^i \rangle \tag{I.5.2a}$$

$$y = \tfrac{3}{2} P = \langle S_3^\alpha \rangle = \tfrac{1}{2} \frac{3+R-R^2-3R^3}{1+R+R^2+R^3} \tag{I.5.2b}$$

On est alors ramené au problème du calcul de l'énergie E_D et de l'entropie S en fonction de x et R et on pourra ensuite utiliser les conditions analogues à (I.4.9).

Le calcul de

$$S = S_W(x,R) + \tfrac{\beta^2}{2} A(x,R) \tag{I.5.3}$$

et

$$E_D = E_W(x,R) + \beta A(x,R) \tag{I.5.4}$$

est un peu long et nous ne le présenterons pas ici.

Nous obtenons comme résultat la formule suivante :

$$\begin{aligned}
-\beta F(x_0,R_0) \equiv\ & \omega(x_0,R_0) = \\
=\ & 2 s_{1/2}(x_0) + \delta_{3/2}(R_0) + \delta_{3/2}(1/R_0) + \\
& + |\beta| \{ (q_A - q_A^*) x_0^2 + (q_B - q_B^*) y^2(R_0) + (q_C - q_C^*) 2 x_0 y(R_0) \} + \\
& - \frac{\beta^2}{2} \{ \mathcal{D}\left(-\tfrac{3}{4} + 2x_0^2 + 4x_0^4\right) + \mathcal{E}\left(\tfrac{1}{2} x_0^2\right) + \mathcal{F}\left[-\tfrac{1}{4}(K_0^2 + 2L_0^2) + 2K^0 y_0^2 + 4 y_0^4 \right] + \\
& + G \cdot \tfrac{1}{2} y^2(R_0) + \mathcal{H}\left(-\tfrac{1}{2} K_0 + 2K_0 x_0^2 + 2y^2(R_0) - 8 x_0^2 y^2(R_0) \right) \}
\end{aligned} \tag{I.5.5}$$

où $s_{1/2}$ et $s_{3/2}$ sont données par les formules (I.3.B.12) et (I.5.2)

$$q_A = 2\sum_i A_{ij} \quad , \quad q_A^* = 2\sum_i A_{iu}^* \quad \text{etc} \tag{I.5.6a}$$

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{A} + \mathfrak{A}^* \quad , \quad \mathfrak{E} = \mathfrak{A} - \mathfrak{A}^* \quad , \quad \mathfrak{F} = \mathfrak{B} + \mathfrak{B}^* \quad , \quad \mathfrak{G} = \mathfrak{B} - \mathfrak{B}^*$$
$$\mathfrak{H} = \mathfrak{C} + \mathfrak{C}^* \tag{I.5.6b}$$

avec $\mathfrak{A} = \sum_i A_{ij}^2 \quad , \quad \mathfrak{A}^* = \sum_i A_{iu}^{*2} \quad ,$ etc (I.5.6c)

et x_o et R_o sont évalués à partir des conditions :

$$\left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_{x_o} = 0 = \left.\frac{\partial w}{\partial R}\right|_{R_o} \tag{I.5.7}$$

Ainsi nous obtenons, par la résolution numérique des équations (I.5.6), (I.5.7) les courbes de l'énergie et de l'entropie en fonction de la température ou de la polarisation des sous-réseaux. Les figures suivantes illustrent ces résultats.

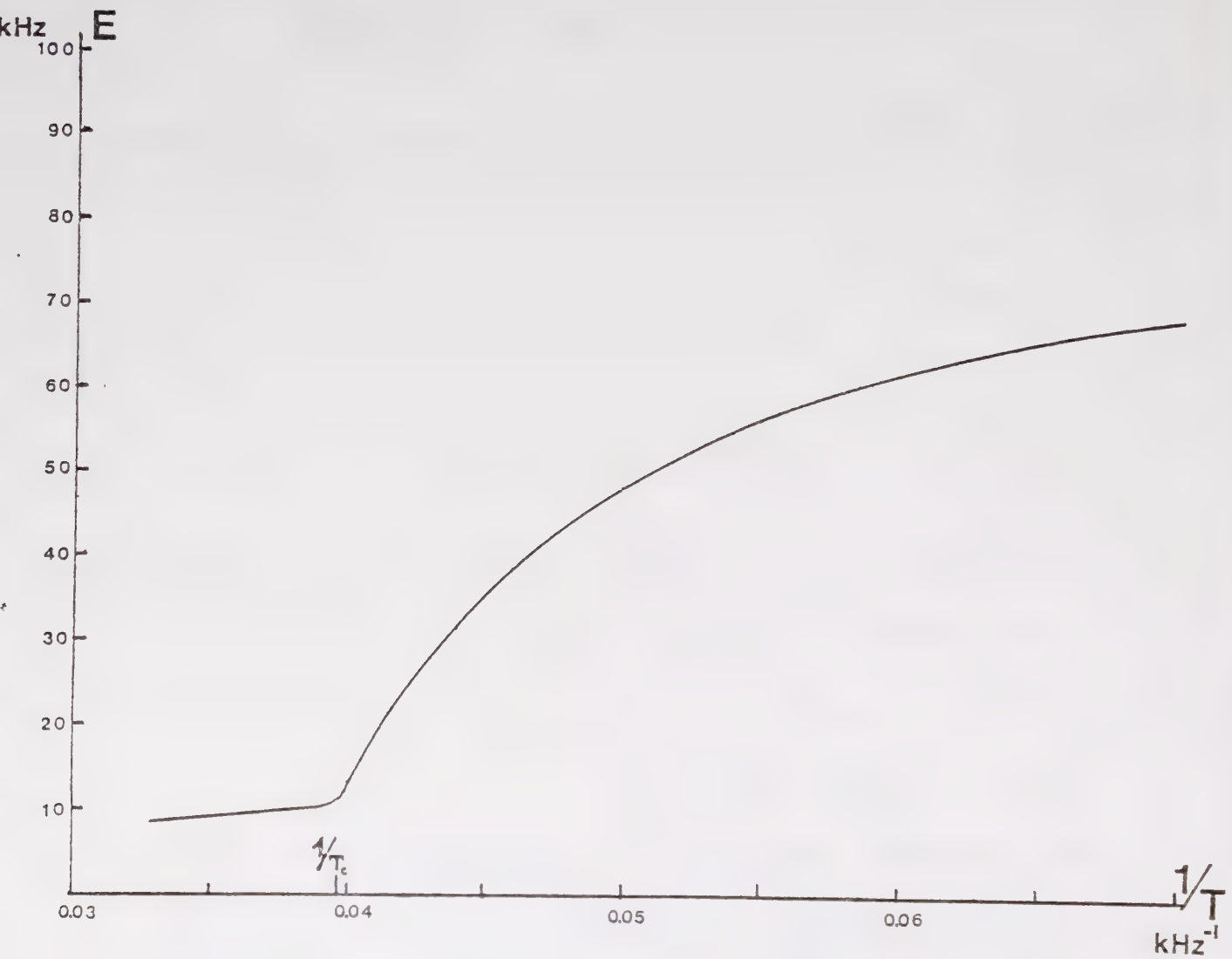


Fig.I.8 L'énergie du système E

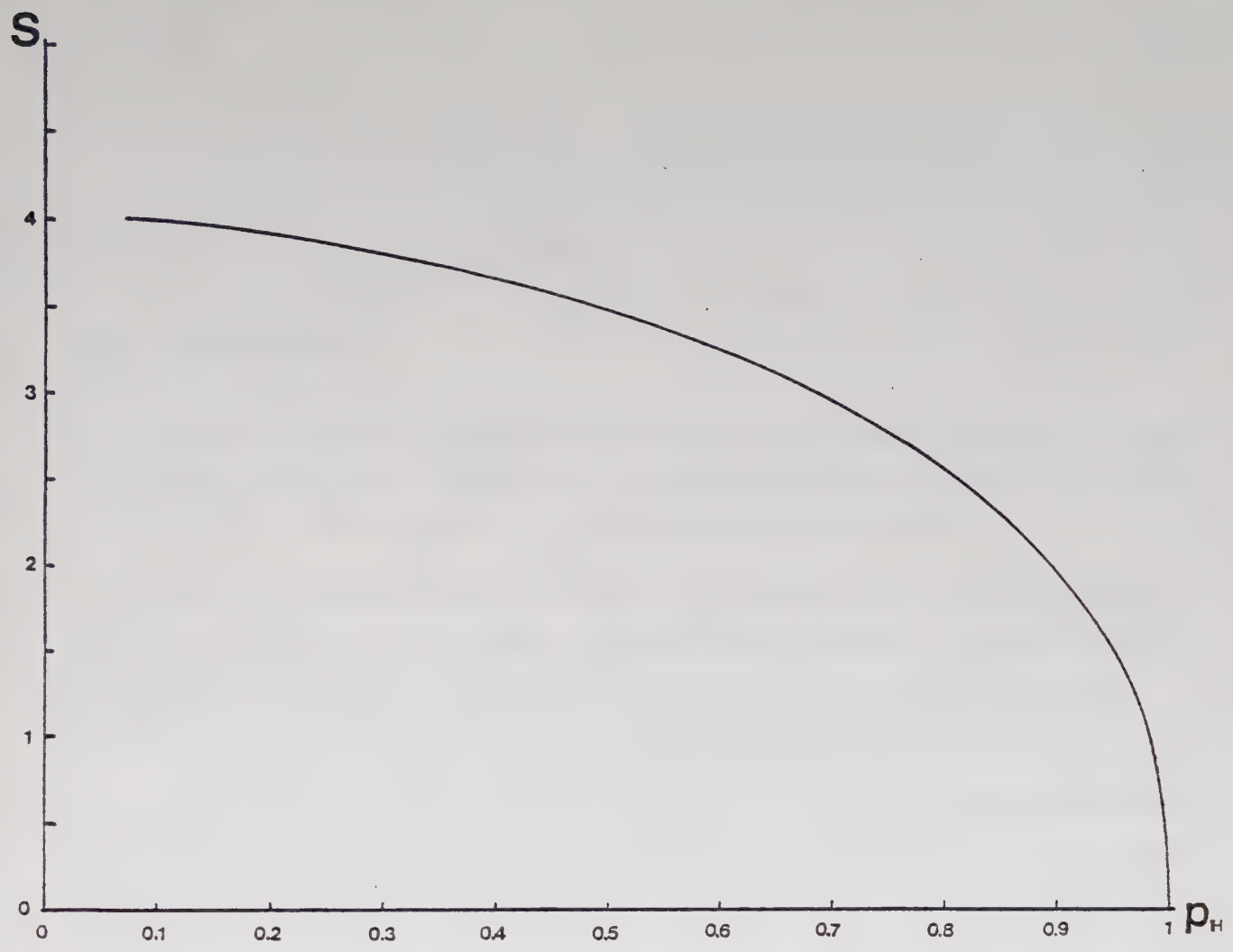


Fig.I.9 *L'entropie du système S*

CHAPITRE II

II.1. INTRODUCTION[9]

Dans le chapitre précédent nous avons vu qu'un des problèmes les plus importants dans l'étude théorique de l'ordre magnétique nucléaire est l'amélioration de la description de la thermodynamique du système.

Nous considérons dans ce chapitre le problème général d'un système de spins quantiques en interaction. Nous nous limiterons pour l'instant au cas ferromagnétique et nous nous proposerons comme but de trouver une méthode systématique de calcul des fonctions thermodynamiques du système.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la thermodynamique des spins quantiques. Il est difficile même de mentionner toutes les méthodes utilisées dans ce domaine, mais on peut les regrouper en deux classes générales qui ne s'excluent pas forcément mutuellement.

Dans le premier groupe de méthodes on essaye de décrire approximativement le système des spins par un ensemble de bosons. Après cette bosonification on peut utiliser une autre technique d'approximation comme, par exemple, un principe variationnel. C'est le cas de beaucoup de travaux depuis ceux de Holstein et Primakoff[10] et M.Bloch[11] jusqu'aux articles récents de I.Goldhirsch et al.[12].

La deuxième classe de méthodes est constituée par toutes les techniques perturbatives. Nous incluons ici les procédures par lesquelles on fait explicitement un développement perturbatif ainsi que celles qui leur sont équivalentes. On trouve dans cette classe la méthode des fonctions de Green[13], la technique diagrammatique de Matsubara[14], les développements de basses[15] et hautes[16] températures et beaucoup d'autres.

Quelques unes de ces méthodes ont été utilisées dans le cas du magnétisme nucléaire. Ce sont par exemple la méthode des fonctions de Green, le calcul d'ondes de spin, la méthode dite RPA ou la méthode de traces restreintes décrite dans le chapitre I.

Toutes ces méthodes fournissent une description qualitative raisonnable de la thermodynamique du système. Grâce à elles on peut comprendre le comportement

de beaucoup de substances ferro- et antiferromagnétiques. L'inconvénient principal de ces méthodes est le caractère non-systématique des approximations. On peut difficilement contrôler le processus de bosonisation et/ou les techniques d'approximation qui suivent, le schéma de découplage de fonctions de Green ou la resommation de diagrammes.

La nouvelle approche de l'étude de la thermodynamique des spins quantiques présentée dans ce chapitre est la méthode des intégrales fonctionnelles, dans laquelle on écrit la fonction de partition Z comme une intégrale de chemins et on utilise ensuite les procédures usuelles de la théorie des champs.

Cette méthode est une généralisation pour le cas quantique de méthodes fonctionnelles utilisées pour des systèmes de spins classiques[17]. Nous rappellerons donc d'abord le cas classique ou les variables de spins $\vec{S}_i$, même discrètes, commutent entre elles. Ensuite nous passerons au cas quantique et nous construirons la forme fonctionnelle de Z. La fonction de partition s'écrira comme une intégrale fonctionnelle sur des champs $\vec{\phi}_i(t)$ définis sur chaque site. Ces champs dépendront du "temps imaginaire" t qui introduira une sorte de la dynamique dans le problème (comme toujours dans le cas de systèmes quantiques). Nous donnerons une interprétation physique simple de la formule. Ensuite nous rappellerons brièvement la méthode du col pour les intégrales fonctionnelles avant de l'utiliser dans le cas de la fonction de partition Z. Nous décrirons les théories du champ moyen. Nous étudierons les équations du col dont les solutions dépendantes de t peuvent être associées avec les excitations du système.

Après avoir construit le développement systématique autour du col statique nous considérerons la partie libre $\mathcal{H}_o$ (quadratique) du Hamiltonien effectif. Ce terme décrira les excitations collectives du système. Nous résoudrons le problème aux valeurs propres de la matrice de fluctuations quadratiques, et trouverons de cette façon la contribution des excitations à la fonction de partition.

Finalement nous résumerons les avantages de la méthode développée dans ce chapitre.

II.2. LA FONCTION DE PARTITION SOUS UNE FORME FONCTIONNELLE

(a) Le cas des spins classiques

Rappelons brièvement comment on construit *une forme fonctionnelle* de la fonction de partition pour un système de spins classiques.

Pour simplifier, considérons des spins 1/2 interagissant via un Hamiltonien d'Ising :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_{ij} J_{ij} S_i S_j + \sum_i H_i S_i \qquad \text{(II.2.1)}$$

où J_{ij} est une matrice symétrique d'interaction (avec $J_{ii} = 0$) et H_i un champ magnétique extérieur.

L'intégrale fonctionnelle est obtenue grâce à l'identité de Gauss :

$$e^{\beta/2 \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^{N} d\varphi_i \; e^{-\beta/2 \sum_{ij} \varphi_i J^{-1}_{ij} \varphi_j + \sum_i \beta \varphi_i S_i} \qquad \text{(II.2.2)}$$

avec la norme $\mathcal{N}$ donnée par :

$$\mathcal{N} = \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{N/2} (\mathrm{Det}\, J_{ij})^{1/2} \qquad \text{(II.2.2a)}$$

N est le nombre total de spins, et J^{-1}_{ij} la matrice inverse de J_{ij} :

$$\sum_j J_{ij} J^{-1}_{jk} = \delta_{ik} \qquad \text{(II.2.2b)}$$

On a supposé ici que la matrice J_{ij} est définie positive. La fonction de partition devient :

$$Z = \sum_{\{S_i = \pm 1\}} e^{-\beta \mathcal{H}} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^{N} d\varphi_i \; e^{-\beta/2 \sum_{ij} \varphi_i J^{-1}_{ij} \varphi_j + \beta \sum_i \log\left(2 \mathrm{ch}\,(\varphi_i + H_i)\right)} \qquad \text{(II.2.3)}$$

ce qu'on peut réécrire sous la forme suivante[18] :

$$Z = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_i d\varphi_i \; e^{-\beta/2 \sum_{ij} (\varphi_i - H_i) J^{-1}_{ij} (\varphi_j - H_j) + \beta \sum_i A(\varphi_i)} \qquad \text{(II.2.4)}$$

où $\quad A(X) = \ln \int ds \; e^{s \cdot X} \delta(s^2 - 1) = \ln 2 \mathrm{ch} X$

Cette forme est très commode si on veut appliquer à la formule (II.2.4) les méthodes standard de développement en nombre de boucles pour engendrer la théorie de perturbation, pour étudier les divergences critiques du système etc.

(b) Le système de spins quantiques

Considérons maintenant un système de spins quantiques avec le Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = -\tfrac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + \sum_i \vec{H}_i \vec{S}_i \qquad \text{(II.2.5)}$$

où maintenant $\vec{S}_i$ est un opérateur quantique de spin.

On ne peut pas utiliser dans ce cas l'identité de Gauss (II.2.2) directement, car les composantes de $\vec{S}_i$ ne commutent pas. La solution de cette difficulté consiste à utiliser la formule suivante :

$$e^{-\beta\mathcal{H}} = \lim_{p\to\infty} e^{-\varepsilon\mathcal{H}} \qquad \text{(II.2.6)}$$

où $\varepsilon = \beta/p$.

Nous avons donc divisé l'intervalle $[0,\beta]$ en un grand nombre de petits intervalles ε (que nous marquons par un indice discret k). Dans chacun d'eux nous utilisons l'identité de Gauss ; la non-commutation de composantes de $\vec{S}_i$ n'introduit que des corrections d'ordre ε^2 négligeables. Dans sa forme opérationnelle l'identité (II.2.2) a été introduite par Stratanovitch et Hubbard[19] :

$$e^{\varepsilon/2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^{N} d\vec{\Phi}_i \; e^{-\varepsilon/2 \sum_{ij} \vec{\Phi}_i J_{ij}^{-1} \vec{\Phi}_j - \varepsilon \sum_i \vec{\Phi}_i \vec{S}_i} \qquad \text{(II.2.7)}$$

où $\vec{\Phi}_i$ est un vecteur (réel) 3 dimensionnel et $\mathcal{H}$ un facteur de renormalisation. De cette façon nous obtenons :

$$e^{-\beta\mathcal{H}} = \lim_{p\to\infty} \frac{1}{\pi^{Np}} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^{N} \prod_{k=1}^{p} d\vec{\Phi}_i(k) \; e^{-\frac{\varepsilon}{2} \sum_{k=1}^{p} \sum_{ij} \vec{\Phi}_i(k) J_{ij}^{-1} \vec{\Phi}_j(k) - \varepsilon \sum_{k=1}^{p} \sum_i \vec{\Phi}_i(k) \vec{S}_i - \sum_i \vec{H}_i \vec{S}_i} \qquad \text{(II.2.8)}$$

La limite $p \to \infty$ est finalement obtenue par intégration sur les champs $\vec{\phi}_i(t)$, où t est un paramètre continu qui varie de 0 à β :
(t est simplement une limite continue de l'indice k)

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}} = \int \mathcal{D}\vec{\Phi}_i(t)\; e^{-\frac{1}{2}\int_0^\beta dt \sum_{ij} \vec{\Phi}_i(t) J_{ij}^{-1} \vec{\Phi}_j(t)}\, \mathrm{Tr}\left[T\, e^{-\int_0^\beta dt \sum_i (\vec{\Phi}_i(t) + \vec{H}_i)\vec{S}_i} \right] \qquad \text{(II.2.9)}$$

où la trace est prise dans tout l'espace de Hilbert et la mesure est définie par

$$\mathcal{D}\vec{\Phi}_i(t) = \prod_{0 \le t \le \beta} \left\{ \prod_{i=1}^{n} \frac{d\vec{\Phi}_i(t)}{\pi\epsilon} \right\} \qquad \text{(II.2.9a)}$$

Ainsi nous avons obtenu la forme fonctionnelle de la fonction de partition :

$$Z = \int \mathcal{D}\vec{\Phi}_i(t)\; e^{-\frac{1}{2}\int_0^\infty dt \sum_{ij} \vec{\Phi}_i(t) J_{ij}^{-1} \vec{\Phi}_j(t) + \sum_{i=1}^{N} \log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}_i(t))} \equiv \int \mathcal{D}\vec{\Phi}_i(t)\; e^{-S(\vec{\Phi}_i(t))}$$

où $$\mathcal{Z}(\vec{\Phi}_i(t)) = \mathrm{Tr}\left[T\, e^{-\int_0^\beta dt\, (\vec{\Phi}_i(t) + \vec{H}_i)\vec{S}_i} \right] \qquad \text{(II.2.10)}$$

Ici deux remarques de nature générale s'imposent. Premièrement nous avons posé $\hbar = 1$. Sinon il faudrait écrire par exemple $\frac{1}{\hbar}\int_0^{\beta\hbar}$ au lieu de $\int_0^\beta$. La présence de $\hbar$ devient importante si on considère la limite classique de la théorie. La deuxième remarque concerne le paramètre t. t n'est rien d'autre que le *"temps imaginaire"* que l'on retrouve dans tous les calculs quantiques effectués dans un (grand) ensemble canonique où la température $T = \frac{1}{k_B \beta}$ est fixée.[20] Le temps imaginaire t reflète la nature quantique des spins. C'est la non-commutativité des composantes de $\vec{S}_i$ qui l'a introduit. Z étant une somme des contributions de tous les "chemins" $\vec{\phi}_i(t)$, on peut la séparer en une intégration sur des champs $\vec{\phi}_i$ indépendants du temps et une autre sur des champs $\vec{\phi}_i(t)$ dépendants du temps :

$$Z = Z_{TI} + Z_{TD} \qquad \text{(II.2.11a)}$$

avec $$Z_{TI} = \int \mathcal{D}\vec{\Phi}_i\; e^{-\beta/2 \sum_{ij} \vec{\Phi}_i J_{ij}^{-1} \vec{\Phi}_j + \sum_{i=1}^{N} \log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}_i)} \qquad \text{(II.2.11b)}$$

et $$Z_{TD} = \int \mathcal{D}\vec{\Phi}_i(t)\; e^{-\beta/2 \sum_{ij} \vec{\Phi}_i(t) J_{ij}^{-1} \vec{\Phi}_j(t) + \sum_{i=1}^{N} \log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}_i(t))} \qquad \text{(II.2.11c)}$$

où ici tous les champs $\vec{\phi}_i(t)$ dépendent de t.

Pour les spins 1/2 (II.2.11b) s'écrit sous la forme :

$$Z_{TI} = \int \mathcal{D}\vec{\Phi}_i \; e^{-\beta/2 \sum_{ij} \vec{\Phi}_i J_{ij}^{-1} \vec{\Phi}_j + \sum_{i=1}^{N} \log 2 \operatorname{ch} \frac{1}{2}(\vec{\Phi}_i + \vec{H}_i)} \qquad \text{(II.2.12)}$$

similaire à la formule classique (II.2.4).

La formule (II.2.10) peut être considérée comme la fonction de partition d'un système de spins indépendants placés dans les champs extérieurs $\vec{\phi}_i(t)+\vec{H}_i$, moyennée sur les champs $\vec{\phi}_i(t)$. La moyenne est Gaussienne, avec

$$\langle \vec{\Phi}_i(t) \cdot \vec{\Phi}_j(t') \rangle = \delta(t-t') J_{ij} \qquad \text{(II.2.13)}$$

De cette façon les spins "n'interagissent plus", mais ce sont les champs extérieurs qui sont corrélés.

L'introduction des variables $\vec{\phi}_i(t)$ est analogue à l'utilisation des *champs collectifs*[20] dans beaucoup d'autres problèmes physiques, par exemple les champs de plasmons pour un gaz de fermions.

II.3. LA METHODE DU COL POUR LES INTEGRALES FONCTIONNELLES[21]

Il est rare de trouver des problèmes physiques non triviaux, où la fonction de partition puisse être calculée exactement. En général on effectue une série d'approximations qui permet de l'évaluer.

Les intégrales fonctionnelles constituent la base des méthodes systématiques de ces calculs. Une des méthodes les plus puissantes, la théorie des perturbations, est introduite facilement dans le langage des intégrales sur les chemins.

Le développement du col forme une autre méthode du calcul systématique. Quoique jusqu'à présent, *non justifiée mathématiquement* elle forme, grâce à la simple interprétation physique des termes obtenus dans le développement, un outil important des calculs.

Prenons l'intégrale fonctionnelle

$$Z = \int \mathcal{D}\varphi(x) \; e^{-\frac{1}{\hbar} S(\varphi)} \qquad \text{(II.3.1)}$$

où $\varphi(x)$ est un champ (réel pour simplifier) et ℓ un petit paramètre de développement. La méthode du col peut être résumée en trois points :
1° on cherche d'abord *les cols*, c'est-à-dire les champs $\varphi_c(x)$ tels que :

$$\frac{\delta S(\varphi)}{\delta \varphi_c(x)} = 0 \qquad \text{, en tout point } x \tag{II.3.2}$$

et où en plus $\frac{\delta^2 S(\varphi)}{\delta\varphi_c(x)\delta\varphi_c(y)}$ dite *matrice des fluctuations quadratiques* est définie positivement.

2° on développe "l'action" $S(\varphi)$ autour de $\varphi_c(x)$:

$$Z = e^{-S(\varphi_c)/\ell} \int \mathcal{D}\varphi(x)\, \exp\Big[-\tfrac{1}{2\ell}\int dx_1 dx_2 \big(\varphi(x_1)-\varphi_c(x_1)\big) S''(x_1,x_2)\big(\varphi(x_2)-\varphi_c(x_2)\big) + - \tfrac{1}{\ell} V(\varphi-\varphi_c)\Big] \tag{II.3.3}$$

où $$V(\varphi) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \int dx_1 \dots dx_n\, S^{(n)}(x_1,\dots,x_n)\varphi(x_1)\dots\varphi(x_n) \tag{II.3.4}$$

avec $$S^{(n)}(x_1\dots x_n) = \frac{\delta^n S(\varphi)}{\delta\varphi_c(x_1)\dots\delta\varphi_c(x_n)} \tag{II.3.5}$$

En introduisant

$$\psi(x) = \varphi(x) - \varphi(x_c)$$

on obtient

$$Z = e^{-S(\varphi_c)/\ell} \int \mathcal{D}\psi(x)\ \exp\Big(-\tfrac{1}{2\ell}\int dx_1 dx_2\, \psi(x_1) S''(x_1,x_2)\psi(x_2) - \tfrac{1}{\ell} V(\psi(x))\Big) \tag{II.3.6}$$

3° on développe cette intégrale en puissance de V. On obtient le développement asymptotique recherché, par exemple, à l'ordre 0 en V :

$$Z \underset{\ell\to 0}{\sim} \exp\Big(-\frac{S(\varphi_c)}{\ell}\Big)\Big(\operatorname{Det}\frac{S''(x_1,x_2)}{2\ell\pi}\Big)^{-1/2}\big(1+O(\ell)\big) \tag{II.3.7}$$

La méthode du col, comme nous venons de le dire, a une interprétation physique simple. En effet, on doit sommer sur toutes les trajectoires des champs. On commence donc à chercher la trajectoire dominante φ_c, qui contribue le plus

à Z (elle se traduit par le facteur $e^{-S(\varphi_c)/\ell}$ dans II.3.7). Après on introduit la contribution des trajectoires voisines de $\varphi_c(x)$ (le déterminant dans II.3.8) et ainsi de suite.

Le champ φ_c est appelé *champ classique* - par analogie avec la limite classique de la mécanique quantique, ou *champ moyen*, car on va voir que sa contribution correspond à l'approximation du champ moyen. La méthode du col permet d'isoler la contribution du champ classique, et d'obtenir de façon systématique les interactions $V(\psi(x))$ entre les excitations élémentaires $\psi(x)=\varphi(x)-\varphi_c(x)$ autour du champ classique $\varphi_c(x)$. (Le développement de (II.3.6) en puissances de V peut être effectué par la théorie des perturbations).

Nous allons utiliser la méthode du col pour notre intégrale fonctionnelle II.2.10. On pourra facilement retrouver les points 1°, 2° et 3° de la "prescription" ainsi que l'interprétation physique des termes obtenus.

II.4. LES THEORIES DU CHAMP MOYEN

L'équation du col pour l'intégrale (II.2.10) s'écrit :

$$\frac{\delta S}{\delta \vec{\Phi}_i(t)} = \sum_j \mathcal{J}_{ij}^{-1} \vec{\Phi}_j(t) - \frac{\delta \log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}_i(t))}{\delta \vec{\Phi}_i(t)} = 0 \qquad \text{(II.4.1)}$$

Cette équation est difficile à utiliser car on ne connait pas en général d'expression analytique pour la fonction $(\vec{\Phi}_i(t))$. Cependant si nous définissons :

$$\vec{M}_i(t) = - \frac{\delta \log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}_i(t))}{\delta \vec{\Phi}_i(t)} \qquad \text{(II.4.2)}$$

pour le calcul direct on peut montrer que $\vec{M}_i(t)$ satisfait l'équation du "mouvement":

$$\frac{\partial \vec{M}_i(t)}{\partial t} = i\,(\vec{\Phi}_i(t)+\vec{H}_i) \wedge \vec{M}_i(t) \qquad \text{(II.4.3a)}$$

avec la condition de périodicité

$$\vec{M}_i(\beta) = \vec{M}_i(0) \qquad \text{(II.4.3b)}$$

introduite par la trace dans l'expression (II.2.10).

En effet

$$\vec{M}_i(t) = \frac{1}{\mathcal{Z}(\vec{\Phi}_i(t))} \times \mathrm{Tr}\, T\left[e^{-\int_t^\beta d\tau\, \vec{\Phi}_i(\tau)\vec{S}_i}\, \vec{S}_i\, e^{-\int_0^t d\tau\, \vec{\Phi}_i(\tau)\vec{S}_i} \right] \qquad \text{(II.4.4)}$$

donc

$$\mathcal{Z}\, \frac{\partial \vec{M}_i(t)}{\partial t} = -\,\mathrm{Tr}\, T\left[e^{-\int_t^\beta d\tau\, \vec{\Phi}_j\vec{S}_j} \left[\vec{\Phi}_j(t)\vec{S}_j, \vec{S}_i\right] e^{-\int_0^t d\tau\, \vec{\Phi}_i\vec{S}_i} \right]$$

En utilisant les relations de commutation pour les opérateurs $\vec{S}_i$ on obtient:

$$\mathcal{Z}\, \frac{\partial \vec{M}_i(t)}{\partial t} = -i\, \vec{\Phi}_i(t) \wedge \mathrm{Tr}\, T\left[e^{-\int_t^\beta d\tau\, \vec{\Phi}_i(\tau)\vec{S}_i}\, \vec{S}_i\, e^{-\int_0^t d\tau\, \vec{\Phi}_i(\tau)\vec{S}_i} \right]$$

soit

$$\frac{\partial \vec{M}_i(t)}{\partial t} = i\, \vec{\Phi}_i(t) \wedge \vec{M}_i(t)$$

avec

$$\vec{M}_i(\beta) = \vec{M}_i(0)$$

Ainsi les solutions des équations du champ moyen (II.4.1) sont en même temps les solutions des équations du champ moyen dépendantes du temps :

$$\frac{\partial \vec{M}_i}{\partial t} = i\left(\sum_j J_{ij}\, \vec{M}_i(t) \wedge \vec{M}_j(t) + \vec{H}_i \wedge \vec{M}_i(t) \right) \qquad \text{(II.4.5)}$$

avec

$$\vec{M}_i(\beta) = \vec{M}_i(0)$$

Insistons sur le fait que les équations (II.4.5) ont a priori plus de solutions que les équations (II.4.1), donc si on trouve une solution de (II.4.5) on peut l'utiliser comme champ moyen seulement si elle satisfait (II.4.1). Les solutions peuvent bien sûr être complexes.

Les équations du champ moyen dépendantes du temps ont deux types de solutions : statiques et dépendantes de t.

Le champ moyen statique est très similaire au champ moyen pour un système de spins classiques. Nous allons l'étudier plus loin.

Les champs moyens dépendants du temps sont effectivement de nature quantique - ils n'ont pas d'équivalents pour les spins classiques. Ils peuvent être identifiés comme des approximations pour les états excités du Hamiltonien. La démonstration de ce fait (pour le cas du temps réel, en mécanique quantique et théorie de champs) peut être trouvée dans la référence[22]. Si l'état excité est un mouvement collectif de petite amplitude il peut être décrit par la forme linéarisée des équations (II.4.5), sinon il faut chercher les vraies solutions de ces équations.

II.5. LE DEVELOPPEMENT DU COL

Nous passons aux points suivants de notre programme, c'est-à-dire au développement autour du col.

Il est peut-être utile de mentionner ici que dans le cas classique rappelé dans le paragraphe II.2(a) le développement du col est équivalent au développement en nombre de boucles, c'est-à-dire le $n^{ième}$ terme du développement est égal à la somme de tous les diagrammes du calcul perturbatif avec n boucles fermées.

Il faut souligner toute de suite que le développement est purement formel car il n'y a pas de petit paramètre ℓ dans notre problème ($\ell=1$). La validité est justifiée seulement par la simplicité de l'interprétation physique.

Dans le cas où les équations du col possèdent plusieurs solutions, on appelle celle dont l'action est la plus petite le col principal, les autres les cols secondaires. En principe, la méthode mathématiquement correcte consiste à développer l'intégrale autour du col principal (la contribution des cols secondaires étant essentiellement petite). Cependant, dans les cas usuels où le paramètre ℓ est de l'ordre d'unité, la somme des contributions de tous les cols secondaires peut être du même ordre de grandeur que celle du col principal et

peut être même responsable du comportement non-analytique (c'est le cas par exemple de la transition λ dans l'hélium 4[23]). Nous nous limiterons ici au développement autour du col principal.

Le cas où il existe deux (ou plus) cols principaux, c'est-à-dire dont l'action est minimale correspond à la coexistence de phases et il ne sera pas considéré ici.

Pour les températures n'approchant pas trop de la température critique le col principal correspond à la théorie usuelle du champ moyen stationnaire. L'équation du champ moyen (II.4.1) s'écrit (en absence du champ extérieur) :

$$\vec{\Phi}_i = \frac{1}{2} \sum_j J_{ij} \frac{\vec{\Phi}_j}{|\vec{\Phi}_j|} \operatorname{th} \frac{\beta |\vec{\Phi}_j|}{2} \tag{II.5.1}$$

Si nous supposons l'invariance par translation du système, nous avons :

$$\Phi = \frac{1}{2} J_0 \operatorname{th} \frac{\beta \Phi}{2} \tag{II.5.2}$$

où $\Phi = |\vec{\Phi}_i|$ et $J_0 = \sum_{(j \neq i)} J_{ij}$ (II.5.3)

La température critique est égale à

$$T_c = \frac{J_0}{4} \tag{II.5.4}$$

L'équation (II.5.2) montre que les solutions différant par l'orientation du champ moyen Φ sont dégénérées. Ce fait a pour conséquence l'existence des excitations d'énergie nulle (voir paragraphe suivant). Cependant nous les négligerons pour le moment dans la description du développement. Nous choisissons le champ moyen $\vec{\Phi}$ parallèle à l'axe Oz et nous développons autour de lui.

La fonction de partition s'écrit :

$$Z = e^{-S(\vec{\Phi})} \int \mathfrak{D} \vec{\varphi}_i(t)\, e^{-\frac{1}{2} \int_0^\beta dt \sum_{ij} \vec{\varphi}_i(t) J_{ij}^{-1} \vec{\varphi}_j(t) + \sum_{i=1}^{N} I(\vec{\varphi}_i(t))} \tag{II.5.5}$$

où :

$$I(\vec{\varphi}_i(t)) = \log \mathcal{Z}(\vec{\Phi} + \vec{\varphi}_i(t)) - \log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}) - \int_0^\beta \vec{\varphi}_i(t) \frac{\delta}{\delta \vec{\varepsilon}(t)} \log \mathcal{Z}(\vec{\Phi} + \vec{\varepsilon}(t)) \Big|_{\vec{\varepsilon} = \vec{0}} \tag{II.5.6}$$

et $S(\vec{\phi})$ est l'action dans (II.2.10) calculée avec le champ moyen

$$S(\vec{\Phi}) = \frac{\beta}{4} N\phi \, th\frac{\beta\phi}{2} - N \log\left(2 ch\frac{\beta\phi}{2}\right) \qquad (II.5.7)$$

Nous avons effectué ici le point 2° de la méthode du col : nous avons développé S autour du col. Les $\vec{\varphi}_i(t)$ peuvent être interprétés comme fluctuations du champ moyen et la nouvelle action effective

$$\mathcal{A}(\vec{\Phi}_i) = \frac{1}{2}\int_0^\beta dt \sum_{ij} \vec{\varphi}_i(t) \mathcal{J}_{ij}^{-1} \vec{\varphi}_j(t) - \sum_{i=1}^{N} I(\vec{\varphi}_i(t)) \qquad (II.5.8)$$

comme l'Hamiltonien d'interaction entre elles.

Nous pouvons diviser $\mathcal{A}(\vec{\varphi}_i)$ en deux parties :

- l'Hamiltonien libre de ces fluctuations $\mathcal{Q}(\vec{\varphi})$ qui est la partie quadratique de .
- la partie d'interaction $V(\vec{\varphi}_i)$. Elle contient un nombre infini de vertex, avec toutes les puissances de $\vec{\varphi}_i$ plus grandes que 3.

Nous allons maintenant effectuer le troisième point de notre "prescription" qui est le développement perturbatif de (II.5.5).

Pour ce faire, il est nécessaire d'avoir une expression analytique pour les vertex de $V(\vec{\varphi}_i)$ ainsi que pour la partie libre $\mathcal{Q}(\vec{\varphi}_i)$. Il faut donc développer $\log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}+\vec{\varphi}_i(t))$ en puissances de $\vec{\varphi}_i(t)$.

Ce développement peut être réalisé en utilisant une représentation fermionique ou bosonique d'opérateurs de spin, suggérée par Vaks, Larkin et Pikin[14]

$$\mathcal{Z}(\vec{\Phi}+\vec{\varphi}_i(t)) = Tr\; e^{-\int_0^\beta dt \sum_{\lambda\mu} [\phi S_3(\lambda,\mu) + \vec{\varphi}_i(t)\vec{S}(\lambda,\mu)] a_\lambda^+ a_\mu} \qquad (II.5.9)$$

où a_λ^+, a_μ sont des opérateurs de création ou annihilation de fermions (ou bosons);
l'indice λ varie de -S à +S (où S est la valeur de spin);
$\vec{S}(\lambda,\mu)$ sont les matrices de spin.
La trace est restreinte à l'espace d'un fermion (ou boson).

Nous pouvons maintenant utiliser un développement perturbatif usuel dans la représentation d'interaction :

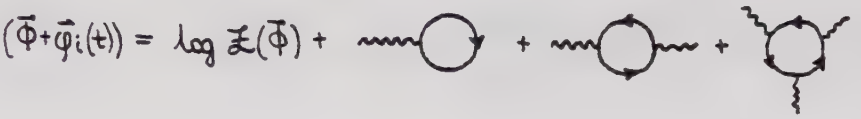
$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} \tag{II.5.10}$$

où

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\lambda\mu} \Phi S_z(\lambda,\mu)\, a_\lambda^+ a_\mu$$

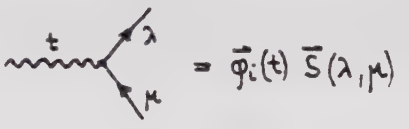
$$\mathcal{H}_{int} = \sum_{\lambda\mu} \vec{\varphi}_i(t)\, \vec{S}(\lambda,\mu)\, a_\lambda^+ a_\mu$$

$\log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}+\vec{\varphi}_i(t))$ devient la somme de tous les diagrammes du vide connectés :

$$\log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}+\vec{\varphi}_i(t)) = \log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}) +$$  (II.5.11)

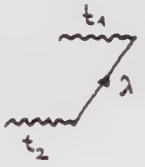
où :

- les lignes ondulées désignent



$$= \vec{\varphi}_i(t)\, \vec{S}(\lambda,\mu) \tag{II.5.12}$$

- les lignes droites sont les propagateurs du champ moyen



$$= g_\lambda(t_1-t_2) = \frac{-\mathrm{Tr}\, T\left[a_\lambda^+(t_2)\, a_\lambda(t_1)\, e^{-\beta\Phi S_z}\right]}{2\,\mathrm{ch}\,\frac{\beta\Phi}{2}} \tag{II.5.13}$$

Pour les spins 1/2 nous pouvons donner une forme analytique simple de g :

$$g_+(\tau) = \frac{1}{2\,\mathrm{ch}\,\frac{\beta\Phi}{2}}\left[\vartheta(\tau)\, e^{(\beta-\tau)\Phi/2} - \vartheta(-\tau)\, e^{-(\beta+\tau)\Phi/2}\right]$$

$$g_-(\tau) = \frac{1}{2\,\mathrm{ch}\,\frac{\beta\Phi}{2}}\left[\vartheta(\tau)\, e^{-(\beta-\tau)\Phi/2} - \vartheta(-\tau)\, e^{(\beta+\tau)\Phi/2}\right] \tag{II.5.14}$$

(ϑ étant la fonction-marche).

La série (II.5.11) peut être resommée facilement :

$$\log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}+\vec{\varphi}_i(t)) = \log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}) + \mathrm{Tr}\, \log\left(\delta_{\lambda\mu}\,\delta(t-t') - g_\lambda(t-t')\, \vec{\varphi}_i(t')\, \vec{S}(\lambda,\mu)\right) \tag{II.5.15}$$

Ici la trace désigne la sommation sur des indices de spin λ et l'intégration sur t' de 0 à β.

Pour voir cela il suffit de développer log(1-ĝâ) dans cette formule. On obtient exactement la série (II.5.11).

Maintenant nous pouvons utiliser ce développement pour exprimer la nouvelle action $\mathcal{A}(\vec{\phi})$ et donc $\mathcal{Q}(\vec{\varphi}_i)$ avec $V(\vec{\varphi}_i)$ en puissances des $\vec{\varphi}_i(t)$. Nous avons :

$$\mathcal{Q}(\vec{\varphi}_i(t)) = \frac{1}{2}\int_0^\beta dt \sum_{ij} \vec{\varphi}_i(t) \mathcal{J}_{ij}^{-1} \vec{\varphi}_j(t) + \frac{1}{2}\int_0^\beta dt dt' \sum_{i,\lambda,\mu} (\vec{S}(\lambda\mu)\vec{\varphi}_i(t))(\vec{S}(\lambda\mu)\vec{\varphi}_i(t')) g_\lambda(t-t') g_\mu(t'-t) \qquad \text{(II.5.16)}$$

et

$$V(\vec{\varphi}_i) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n} \mathrm{Tr} \left(g_\lambda(t,t')\vec{\varphi}_i(t')\vec{S}(\lambda,\mu)\right)^n \qquad \text{(II.5.17)}$$

Dans le paragraphe suivant nous allons montrer que les modes normaux de $\mathcal{Q}(\vec{\varphi}_i)$ sont les ondes de spins(magnons) et les fluctuations longitudinales de spins.

Ainsi l'Hamiltonien $\mathcal{Q}(\vec{\varphi}_i)$ donne le spectre de ces modes normaux et $V(\vec{\varphi}_i)$ représente leurs interactions.

Si nous désignons le noyau intégral de la partie quadratique $\mathcal{Q}(\vec{\varphi}_i)$ par $\mathcal{H}_{ij}^{\alpha\beta}(t_1,t_2)$:

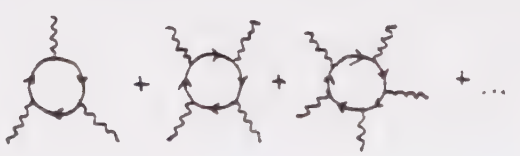
$$\mathcal{Q}(\vec{\varphi}_i) = \frac{1}{2}\int_0^\beta dt_1 dt_2 \sum_{ij} \varphi_i^\alpha(t_1)\, \mathcal{H}_{ij}^{\alpha\gamma} \varphi_j^\gamma(t_2) \qquad \text{(II.5.18)}$$

(α = x,y,z)

l'expression pour la fonction de partition devient :

$$Z = e^{-S(\vec{\Phi})} \int \mathcal{D}\vec{\varphi}_i(t)\, e^{-\frac{1}{2}\int_0^\beta dt_1 dt_2 \sum_{ij} \varphi_i^\alpha(t_1)\mathcal{H}_{ij}^{\alpha\gamma}(t_1,t_2)\varphi_j^\beta(t_2) - V(\vec{\varphi}_i)} \qquad \text{(II.5.19)}$$

où

$V(\vec{\varphi}_i) =$  (II.5.20)

Nous sommes enfin prêts à développer cette expression en puissances de V et obtenir la représentation diagrammatique de Z donc aussi de l'énergie libre F = - log Z.

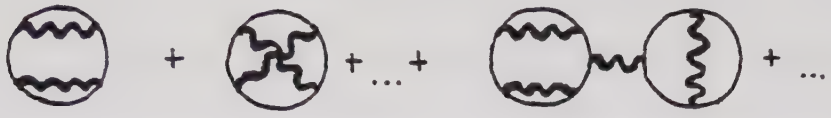
Nous obtenons facilement

$$-\frac{F}{T} = -S(\vec{\Phi}) - \frac{1}{2}\log \mathrm{Det}\left(J_{ik}\mathcal{H}^{\alpha\beta}_{kj}(t_1,t_2)\right) + \qquad \text{(II.5.21)}$$

$$+\left\{\begin{array}{l}\text{la somme de tous les diagrammes connexes construits}\\ \text{avec les vertex de } V(\vec{\varphi}_i) \text{ et les propagateurs } (\mathcal{R}^{\alpha\beta}_{ij}(t_1,t_2))\end{array}\right.$$

(*)

Dans cette formule sont présents les diagrammes suivants :

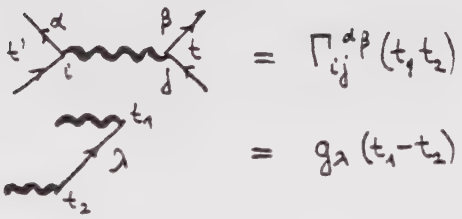


(II.5.22)

où chaque boucle est connectée aux extrémités d'au moins trois épaisses lignes ondulées (car $V(\vec{\varphi}_i)$ commence avec les termes cubiques).

Les lignes pleines représentent toujours les propagateurs du champ moyen, les lignes ondulées épaisses désignent les propagateurs des modes normaux $\Gamma^{\alpha\beta}_{ij}(t_1,t_2)$:

$$\sum_{j=1}^{N}\sum_{\beta}\int d\bar{t}\;\Gamma^{\alpha\beta}_{ij}(t,\bar{t})\,\mathcal{H}^{\beta\gamma}_{jk}(\bar{t},t') = \delta_{ik}\delta_{\alpha\gamma}\delta(t-t') \qquad \text{(II.5.23)}$$



$$= \Gamma^{\alpha\beta}_{ij}(t_1,t_2)$$

$$= g_\lambda(t_1-t_2) \qquad \text{(II.5.24)}$$

Le terme Log Det dans (II.5.21) peut être considéré comme le terme d'échange d'un mode normal :

(II.5.25)

Le calcul des termes des interactions entre les modes peut être en pratique assez difficile. Dans les paragraphes qui suivent nous nous limiterons au terme (II.5.25) du développement.

(*) Nous contractons les lignes externes des diagrammes (II.5.20) de toutes les manières possibles. Chaque contraction donne un propagateur (II.5.24), on peut écrire symboliquement :

$$\langle \varphi_i \varphi_j \rangle = \mathcal{H}^{-1}_{ij} = \Gamma_{ij}$$

II.6. L'HAMILTONIEN EFFECTIF LIBRE ET LES MODES NORMAUX

Nous allons maintenant étudier de plus près le terme (II.5.25) c'est-à-dire la contribution de la partie libre $\mathcal{Q}(\vec{\varphi}_i)$. Pour calculer $\left[\mathrm{Det}\left(\sum_k J_{ik}\mathcal{H}^{\alpha\beta}_{kj}(t_1,t_2)\right)\right]^{-1}$ nous devons considérer le problème aux valeurs propres pour la matrice

$$K^{\alpha\gamma}_{ij}(t_1,t_2) = \sum_k J_{ik}\,\mathcal{H}^{\alpha\gamma}_{kj}(t_1,t_2) \tag{II.6.1}$$

Le déterminant de $K^{\alpha\gamma}_{ij}$ est égal au produit de toutes les valeurs propres de cette équation. Nous pouvons calculer la matrice $K^{\alpha\gamma}_{ij}$ en utilisant les formules (II.5.25) et (II.5.24), ou directement à partir de la formule

$$K^{\alpha\gamma}_{ij}(t_1,t_2) = \delta_{ij}\delta_{\alpha\gamma}\delta(t_1-t_2) - \sum_k J_{ik}\,\frac{\delta^2 \log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}_i)}{\delta\Phi^{\alpha}_k(t_1)\;\delta\Phi^{\gamma}_j(t_2)}\Big|_{\vec{\Phi}_i=\vec{\Phi}} \tag{II.6.2}$$

Nous obtenons comme résultat (voir Appendice II.).

$$K^{\alpha\gamma}_{ij}(t,t') = \begin{pmatrix} \delta_{ij}\delta(t,t') - \frac{J_{ij}}{4}\frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta}{2}-|t'-t|\right)\phi}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}\phi} & \frac{i}{4}J_{ij}\epsilon(t-t')\frac{\mathrm{sh}\left(\frac{\beta}{2}-|t'-t|\right)\phi}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}\phi} & 0 \\ -\frac{i}{4}J_{ij}\epsilon(t-t')\frac{\mathrm{sh}\left(\frac{\beta}{2}-|t'-t|\right)\phi}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}\phi} & \delta_{ij}\delta(t-t') - \frac{J_{ij}}{4}\frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta}{2}-(t'-t)\right)\phi}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}\phi} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{ij}\delta(t-t') - \frac{J_{ij}}{4}\frac{1}{\mathrm{ch}^2\frac{\beta\phi}{2}} \end{pmatrix} \tag{II.6.3}$$

Le problème aux valeurs propres[(*)]

$$\int_0^\beta dt'\, K^{\alpha\gamma}_{ij}(t,t')\,u^{\gamma}_j(t') = \lambda u^{\alpha}_i(t) \tag{II.6.4}$$

(*) Nous sommons sur des indices répétés.

peut être réécrit sous la forme suivante

$$\mathcal{U}_i^x(t) = \frac{1}{4}\frac{1}{ch\frac{\beta}{2}\phi}\int_0^\beta dt'\, ch\left[\left(\frac{\beta}{2}-|t-t'|\right)\phi\right] J_{ij}\,\mathcal{U}_j^x(t') + \frac{i}{4}\frac{1}{ch\frac{\beta}{2}\phi}\int_0^\beta dt'\,\epsilon(t-t')\,sh\left[\left(\frac{\beta}{2}-|t-t'|\right)\phi\right] J_{ij}\,\mathcal{U}_j^y(t') = \lambda\,\mathcal{U}_i^x(t)$$

$$\mathcal{U}_i^y(t) = \frac{1}{4}\frac{1}{ch\frac{\beta}{2}\phi}\int_0^\beta dt'\, ch\left[\left(\frac{\beta}{2}-|t-t'|\right)\phi\right] J_{ij}\,\mathcal{U}_j^y(t') + \frac{i}{4}\frac{1}{ch\frac{\beta}{2}\phi}\int_0^\beta dt'\,\epsilon(t-t')\,sh\left[\left(\frac{\beta}{2}-|t-t'|\right)\phi\right] J_{ij}\,\mathcal{U}_j^x(t') = \lambda\,\mathcal{U}_i^y(t)$$

$$\mathcal{U}_i^z(t) = \frac{1}{4}\frac{1}{ch^2\frac{\beta}{2}\phi}\int_0^\beta dt'\, J_{ij}\,\mathcal{U}_j^z(t') = \lambda\,\mathcal{U}_i^z(t)$$

(II.6.5a÷c)

En regardant ces équations nous pouvons remarquer que les deux premières sont découplées de la troisième.

Modes transverses

Nous posons d'abord $\mathcal{U}_i^z(t) \equiv 0$ et nous étudions seulement les équations (II.6.5a) et (II.6.5b)

$$\lambda\,\hat{\mathcal{U}}_i(t) = \hat{\mathcal{U}}_i(t) - \frac{1}{4}\frac{1}{ch\frac{\beta}{2}\phi}\int_0^\beta dt'\, ch\left[\left(\frac{\beta}{2}-|t-t'|\right)\phi\right] J_{ij}\,\hat{\mathcal{U}}_j(t') + \frac{1}{4}\frac{1}{ch\frac{\beta}{2}\phi}\int_0^\beta dt'\,\epsilon(t-t')\,sh\left[\left(\frac{\beta}{2}-|t-t'|\right)\phi\right] J_{ij}\,\hat{\mathcal{U}}_j(t')$$

(II.6.6)

où $\hat{\mathcal{U}}_i(t) = \mathcal{U}_i^x(t) + i\,\mathcal{U}_i^y(t)$

Nous cherchons les solutions de forme $\hat{\mathcal{U}}_i(t) = \hat{\mathcal{U}}_i e^{-i\omega t}$

$$\hat{\mathcal{U}}_i - \frac{1}{4}\frac{1}{ch\frac{\beta\phi}{2}}\left[\frac{2}{i\omega+\phi}\left(sh\frac{\beta\phi}{2} + i\,e^{(t-\beta/2)(\phi+i\omega)}\sin\frac{\omega\beta}{2}\right)\right] J_{ij}\,\hat{\mathcal{U}}_j = \lambda\,\hat{\mathcal{U}}_i$$

(II.6.7)

c'est-à-dire que la condition suivante doit être satisfaite :

$$\sin\frac{\omega\beta}{2} = 0 \qquad \text{(II.6.8)}$$

Nous avons obtenu de cette façon les fréquences discrètes $\omega_n = \frac{2n\pi}{\beta}$, dites fréquences de Matsubara.

En utilisant l'équation du col (II.5.2) nous pouvons réécrire (II.6.7) :

$$\hat{u}_i - \frac{\Phi}{i\omega_n + \Phi} \frac{J_{ij}}{J_0} \hat{u}_j = \lambda \hat{u}_j \qquad \text{(II.6.9)}$$

d'où en prenant la transformée de Fourier :

$$\lambda_n(\vec{k}) = 1 - \frac{\Phi}{i\omega_n + \Phi} \frac{J(\vec{k})}{J_0} \qquad \text{(II.6.10)}$$

Ainsi dans le cas simple du Hamiltonien ferromagnétique de Heisenberg (entre les proches voisins, sur le réseau simple cubique ; a = 1) nous avons

$$\lambda_n(\vec{k}) = 1 - \frac{\Phi}{i\omega_n + \Phi} \frac{1}{3} (\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z) \qquad \text{(II.6.11)}$$

Dans (II.6.11) nous reconnaissons (pour $\omega_n = 0$) la formule de l'énergie des ondes de spin. Les modes normaux transverses sont simplement les magnons.

Deux parmi eux sont d'énergie nulle. Ce sont les modes de Goldstone qui apparaissent à cause de la symétrie brisée du Hamiltonien (nous avons pris la direction du champ moyen $\vec{\Phi}$ parallèle à l'axe Oz).

Le terme $i\omega_n$ est "responsable" de la statistique des magnons. Pour le comprendre considérons un exemple simple : celui d'un gaz de bosons sans interaction. On peut montrer que la fonction de partition de ce système s'écrit sous la forme fonctionnelle :

$$Z = \int_{\varphi(\beta)=\varphi(0)} \mathfrak{D}(\varphi^*, \varphi)\, e^{-\int_0^\beta dt\, dx\, \varphi^* (\partial_t - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \mu)\varphi}$$

$$= \left[\mathrm{Det}\ (\partial_t - \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \mu) \right]^{-1} \qquad \text{(II.6.12)}$$

Donc ici aussi pour calculer le déterminant il faut résoudre le problème aux valeurs propres :

$$\left(\partial_t - \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \mu\right) \psi_{nk}(x,t) = E_{nk} \psi_{nk} \qquad \text{(II.6.13)}$$

avec $\psi_{nk}(x,\beta) = \psi_{nk}(x,0)$

En effectuant le produit sur n on obtient

$$Z = \prod_{n,k} \frac{1}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu + i\frac{2n\pi}{\beta}} = \prod_{k} \frac{1}{e^{-\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)} - 1} \qquad \text{(II.6.15)}$$

Nous retrouvons la fonction de partition de bosons libres...

Cet exemple trivial montre bien le rôle du terme $i\omega_n$: il "génère" la statistique des excitations.

Ainsi dans notre cas nous n'avons rien à supposer sur la statistique des magnons. Nous effectuons tout simplement le produit sur n :

$$\prod_n \lambda_n(\vec{k}) = \prod_n 1 - \frac{\phi}{i\omega_n + \phi}\frac{J(\vec{k})}{J_0} =$$

$$= \prod_{n\in\mathbb{Z}} 1 - \frac{x}{n-a} = \frac{\sin\pi(x+a)}{\sin\pi a} = \frac{\operatorname{sh}\frac{\beta\phi}{2}\left(1 - \frac{J(\vec{k})}{J_0}\right)}{\operatorname{sh}\frac{\beta\phi}{2}} \qquad \text{(II.6.16)}$$

où nous avons noté : $x = \frac{J(\vec{k})}{J_0}\,\frac{\phi}{\frac{2\pi}{\beta}i}$ $\qquad a = \frac{-\phi}{\frac{2\pi}{\beta}i}$

Nous voyons que la statistique des magnons n'est pas la même que la statistique des bosons libres !

Modes longitudinaux

Nous posons maintenant $u_i^x(t) = u_i^y(t) \equiv 0$ et nous étudions l'équation (II.6.5c) :

$$u_i^z(t) - \frac{1}{4}\frac{1}{\operatorname{ch}^2\frac{\beta\phi}{2}}\int_0^\beta dt' J_{ij}\, u_j^z(t') = \lambda\, u_i^z(t) \qquad \text{(II.6.5c)}$$

Nous avons deux types de solutions :

$$1^\circ \quad \lambda = 1 \quad \text{et} \quad \int_0^\beta dt' J_{ij}\, u_j^z(t') = 0 \qquad \text{(II.6.17)}$$

Ce sont certaines excitations longitudinales qui ne contribuent pas à la fonction

de partition (car $\lambda = 1$)

$$2^\circ \quad \lambda \neq 1 \quad \text{et} \quad u_j^\gamma(t) \equiv u_j^\gamma \tag{II.6.18}$$

Dans ce cas nous avons :

$$(1-\lambda)\, u_i^\gamma = \frac{\beta}{4} \frac{1}{\operatorname{ch} \frac{\beta\phi}{2}} \gamma(\vec{k}) \tag{II.6.19}$$

donc

$$\lambda(\vec{k}) = 1 - \frac{\beta}{4} \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \frac{\beta\phi}{2}} \gamma(\vec{k}) \tag{II.6.20}$$

Pour notre exemple simple :

$$\lambda(\vec{k}) = 1 - \frac{\beta}{4} \frac{\gamma_0}{\operatorname{ch}^2 \frac{\beta\phi}{2}} \frac{1}{3} (\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z) \tag{II.6.21}$$

Nous avons obtenu une contribution non-nulle à la fonction de partition des modes longitudinaux.

Ainsi l'énergie libre de l'état ferromagnétique ($\phi \neq 0$) s'écrit :

$$F(T) = -T \log Z = TS(\phi) + \frac{T}{2} \log \operatorname{Det} K(\phi) \qquad (\phi \neq 0) \tag{II.6.22}$$

où $$-S(\phi) = -\frac{1}{4T} N\phi \operatorname{th} \frac{\phi}{2T} + N \log 2 + N \log \left(\operatorname{ch} \frac{\phi}{2T}\right)$$

et $$\log \operatorname{Det} K(\phi) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int_B d^3k \left[\log \left(1 + \frac{J(\vec{k})}{4T} \left(\frac{4\phi^2}{J_0^2} - 1 \right) \right) + 2 \log \left(\operatorname{sh} \left(\frac{\phi}{2T} \left(1 - \frac{J(\vec{k})}{J_0} \right) \right) \right) \right]$$

$$- 2N \log \operatorname{sh} \frac{\phi}{2T}$$

Nous avons utilisé ici les équations (II.6.16) et (II.6.20) (où nous avons utilisé l'équation du champ moyen)

Nous avons introduit les conditions aux limites périodiques, dans un cristal

cubique de dimension L × L × L ; l'intégration se fait sur la première zone de Brillouin.

Dans la phase paramagnétique $\phi = 0$ et au lieu de résoudre (II.6.7) nous avons à résoudre :

$$\hat{u}_i(t) - \frac{1}{4}\int_0^\beta dt' J_{ij}\,\hat{u}_j(t') = \lambda\,\hat{u}_i(t) \qquad \text{(II.6.23)}$$

Nous avons de nouveau deux types de solutions :

1° $\lambda = 1$ et $\int_0^\beta dt' J_{ij}\,\hat{u}_j(t') = 0$ (II.6.24)

2° $\lambda \neq 1$ et $\hat{u}_i(t) \equiv \hat{u}_i$ (II.6.25)

Seules les solutions de type 2° contribuent à la fonction de partition.

Nous avons :

$$(1-\lambda)\,\hat{u}_i = \frac{\beta}{4} J_{ij}\,\hat{u}_j \qquad \text{(II.6.26)}$$

d'où

$$\lambda(\vec{k}) = 1 - \frac{\beta}{4} J(\vec{k}) \qquad \text{(II.6.27)}$$

Cette équation est identique à l'équation (II.6.20) pour $\phi = 0$. Nous voyons donc que le problème aux valeurs propres est dégénéré : les trois équations (II.6.5) donnent les mêmes valeurs propres. La raison physique en est évidente : si $\phi = 0$ il n'y a pas de brisure de symétrie - on ne peut pas parler de modes transverses ou longitudinaux.

Dans le cas paramagnétique la fonction d'énergie libre s'écrit donc :

$$F(T) = -NT\log 2 + 3\,\frac{T}{2}\,\frac{L^3}{(2\pi)^3}\int_B d^3k\,\log\left(1 - \frac{J(\vec{k})}{4T}\right) \qquad (\phi = 0) \qquad \text{(II.6.28)}$$

II.7. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons développé une technique nouvelle d'étude de la thermodynamique des spins quantiques. Elle est basée sur les méthodes fonctionnelles et permet de décrire le système dans tous les domaines de température, sauf au voisinage du point critique (les fluctuations divergent à T_c, comme dans le cas classique).

Le comportement du système est décrit en termes de modes normaux (les ondes de spin *et* les fluctuations longitudinales de spin), interagissant par un Hamiltonien effectif, qui était traité perturbativement.

Si on compare notre méthode avec celles mentionnées au début de ce chapitre, on peut en noter les avantages suivants :

1° c'est une méthode systématique qui permet un contrôle (au moins du point de vue physique sinon mathématique) des termes pris en compte.

2° elle utilise un langage physique simple d'excitations etc.. ; les excitations sont obtenues naturellement, on n'oublie pas par exemple les fluctuations longitudinales (comme dans la méthode dite R.P.A.[6] où on suppose $\langle S_z \rangle$ = const).

3° elle donne automatiquement la statistique des excitations, les hypothèses supplémentaires sont inutiles. Ainsi comme nous l'avons remarqué les magnons sans interaction n'obéissent pas à la statistique des bosons libres, fait supposé dans beaucoup d'autres méthodes comme par exemple celle de Holstein et Primakoff[10].

On peut noter finalement que la méthode développée dans ce chapitre peut former une base théorique pour l'étude du comportement critique des systèmes quantiques, et en particulier de l'influence des fluctuations quantiques sur ce comportement.

CHAPITRE III

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous passerons au cas des substances antiferromagnétiques. Nous avons vu dans le chapitre I que beaucoup de structures étudiées dans les expériences de magnétisme nucléaire sont des structures antiferromagnétiques. Il est donc nécessaire de généraliser la méthode des intégrales fonctionnelles pour ce cas.

Nous considèrerons d'abord le cas de l'Hamiltonien général antiferromagnétique. Nous montrerons comment les raisonnements du chapitre précédent s'appliquent dans le cas où deux sous-réseaux de spins "opposés" sont présents. Nous remarquerons la présence de modes de Goldstone, et démontrerons l'existence de l'énergie de point zéro.

Ensuite nous passerons au cas du Hamiltonien dipolaire tronqué. Nous présenterons les résultats préliminaires pour un exemple de la structure antiferromagnétique III dans CaF_2 ($H_o \| [100]$; $T < 0$). Nous étudierons l'importance des fluctuations longitudinales pour l'ordre magnétique nucléaire.

III.2. LE CAS ANTIFERROMAGNETIQUE

Considérons le cas d'un système antiferromagnétique décrit par l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \qquad \text{(III.2.1)}$$

où $J_{ij} < 0$.

Nous appliquons la méthode fonctionnelle développée dans le chapitre II. La fonction de partition du système s'écrit de nouveau comme

$$Z = \int \mathcal{D}\vec{\Phi}_i(t)\, e^{-\frac{1}{2}\int_0^\beta dt \sum_{ij} \vec{\Phi}_i(t) J_{ij}^{-1} \vec{\Phi}_j(t)}\ Tr\left[T\, e^{-\int_0^\beta dt \sum_i (\vec{\Phi}_i(t) + \vec{H}_i)\vec{S}_i}\right] \qquad \text{(III.2.2)}$$

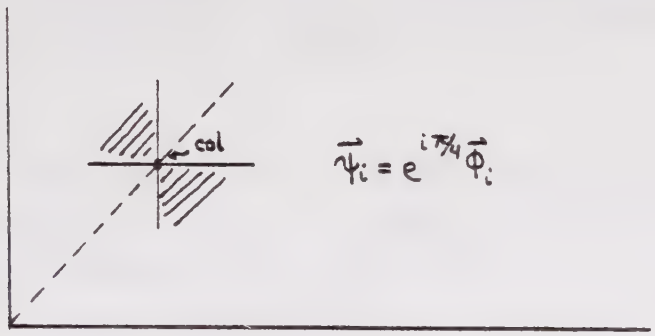
Remarque :

Pour construire la représentation fonctionnelle de la fonction de partition nous avons supposé que la matrice J_{ij} était définie positive. En fait ce qui est important est que J_{ij}^{-1} existe - même si les valeurs propres de J_{ij} sont négatives, on peut réaliser la construction de la forme fonctionnelle de Z.

Pour cela il suffit d'introduire par exemple le coefficient i dans la formule (II.2.7)

$$e^{\varepsilon/2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^{N} d\vec{\Phi}_i\, e^{-\frac{1}{2}\varepsilon \sum_{ij} \vec{\Phi}_i J_{ij}^{-1} \vec{\Phi}_j + \varepsilon e^{i\pi/4} \sum_i \vec{\Phi}_i \vec{S}_i} \qquad \text{(III.2.3)}$$

et intégrer dans le plan complexe. Le développement du col peut être effectué sans beaucoup de problèmes en déformant le contour de l'intégration



Pour les détails de la méthode du col dans le plan complexe voir (24). Pour simplifier le raisonnement nous n'allons pas faire cette construction, nous utiliserons directement les résultats du chapitre II.

Cette méthode est généralisable au cas où les différentes valeurs propres de J_{ij} sont tantôt positives tantôt négatives en particulier dans le cas du Hamiltonien dipolaire.

Le col principal $\vec{\phi}_i$ est maintenant du type

$$\vec{\Phi}_i = \begin{cases} \vec{\Phi}_A & \text{si } i \in \text{sous-réseau A} \\ \vec{\Phi}_B & \text{si } i \in \text{sous-réseau B} \end{cases} \qquad \text{(III.2.4)}$$

Les deux sous-réseaux A et B peuvent être décrits par le vecteur $\vec{K}_o$ tel que, pour le site en appartenant au sous-réseau A, on ait

$$e^{-i\vec{K}_o(\vec{r}_m-\vec{r}_l)} = \begin{cases} +1 & \text{si } l \in A \\ -1 & \text{si } l \in B \end{cases} \qquad \text{(III.2.5)}$$

Dans le cas où le champ extérieur est absent (ou plutôt est infinitésimal dans la direction Oz de la brisure de symmétrie). Nous pouvons écrire :

$$\vec{\Phi}_A = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \Phi \end{pmatrix} \qquad \vec{\Phi}_B = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\Phi \end{pmatrix} \qquad \text{(III.2.6)}$$

Les équations du champ moyen

$$\frac{\delta S}{\delta \vec{\Phi}_i(t)} = \sum_j J_{ij}^{-1} \vec{\Phi}_j(t) - \frac{\delta \log \mathcal{Z}(\vec{\Phi}_i(t))}{\delta \vec{\Phi}_i(t)} = 0 \qquad \text{(III.2.7)}$$

s'écrivent

$$\begin{cases} \Phi_A = \frac{1}{2} \sum_{j\in A} J_{ij} \operatorname{th} \frac{\beta}{2} |\Phi_A| - \frac{1}{2} \sum_{j\in B} J_{ij} \operatorname{th} \frac{\beta}{2} |\Phi_B| & (i \in A) \\ \Phi_B = \frac{1}{2} \sum_{j\in A} J_{ij} \operatorname{th} \frac{\beta}{2} |\Phi_A| - \frac{1}{2} \sum_{j\in B} J_{ij} \operatorname{th} \frac{\beta}{2} |\Phi_B| & (i \in B) \end{cases} \qquad \text{(III.2.8)}$$

Notons :

$$J_1 = \sum_{j\in A} J_{ij} \qquad J_2 = \sum_{j\in B} J_{ij} \qquad \text{(III.2.9)}$$

Nous avons :

$$J_1 + J_2 = \sum_{i\neq j} J_{ij} = J_o \qquad (i \in A)$$

et

$$J_1 - J_2 = \sum_{i\neq j} J_{ij} e^{-i\vec{K}_o(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} = J(\vec{K}_o)$$

d'où

$$J_1 = \frac{1}{2}[J_o + J(\vec{K}_o)] \qquad \text{(III.2.10)}$$

$$J_2 = \frac{1}{2}[J_o - J(\vec{K}_o)]$$

Les équations du champ moyen :

$$\begin{cases} \Phi_A = \frac{1}{2} J_1 \, \mathrm{th} \, \frac{\beta |\Phi_A|}{2} - \frac{1}{2} J_2 \, \mathrm{th} \, \frac{\beta |\Phi_B|}{2} \\ \Phi_B = \frac{1}{2} J_2 \, \mathrm{th} \, \frac{\beta |\Phi_A|}{2} - \frac{1}{2} J_1 \, \mathrm{th} \, \frac{\beta |\Phi_B|}{2} \end{cases} \qquad \text{(III.2.11)}$$

prennent une forme simple dans le cas où le champ extérieur $\vec{H}$ est absent :

$$\Phi = \frac{1}{2} J(\vec{K}_0) \, \mathrm{th} \, \frac{\beta \Phi}{2} \qquad \text{(III.2.12)}$$

Pour simplifier les calculs nous allons effectivement supposer $\vec{H} = 0$.

Après avoir écrit les équations du champ moyen nous effectuons le développement autour du col (III.2.6). La construction est identique à celle du cas ferromagnétique. Nous réécrivons la matrice des fluctuations quadratiques (II.6.3) sous la forme suivante :

$$K_{ij}^{\alpha\gamma}(t,t') = \begin{pmatrix} \delta_{ij}\delta(t-t') - \frac{1}{4} J_{ij} \frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta}{2} - |t'-t|\right)|\Phi_j|}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} & \frac{i}{4} J_{ij} \epsilon(t-t') \frac{\mathrm{sh}\left(\frac{\beta}{2} - |t'-t|\right)|\Phi_j|}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} \frac{\Phi_j^z}{|\Phi_j|} & 0 \\ -\frac{i}{4} J_{ij} \epsilon(t-t') \frac{\mathrm{sh}\left(\frac{\beta}{2} - |t'-t|\right)|\Phi_j|}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} \frac{\Phi_j^z}{|\Phi_j|} & \delta_{ij}\delta(t-t') - \frac{1}{4} J_{ij} \frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)|\Phi_j|}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{ij}\delta(t-t') - \frac{1}{4} J_{ij} \frac{1}{\mathrm{ch}^2\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} \end{pmatrix}$$

(III.2.13)

Les équations aux valeurs propres s'écrivent donc :

$$u_i^x(t) - \frac{1}{4}\int_0^\beta dt' \sum_j J_{ij} u_j^x(t') \frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)|\Phi_j|}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} + \frac{i}{4}\int_0^\beta dt' \epsilon(t-t') \sum_j J_{ij} u_j^y(t') \frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)|\Phi_j|}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} \frac{\Phi_j^z}{|\Phi_j|} = \lambda u_i^x(t)$$

$$u_i^y(t) - \frac{1}{4}\int_0^\beta dt' \sum_j J_{ij} u_j^y(t') \frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)|\Phi_j|}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} - \frac{i}{4}\int_0^\beta dt' \epsilon(t-t') \sum_j J_{ij} u_j^x(t') \frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)|\Phi_j|}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} \frac{\Phi_j^z}{|\Phi_j|} = \lambda u_i^y(t)$$

$$u_i^z(t) - \frac{1}{4}\int_0^\beta dt' \sum_j J_{ij} u_j^z(t') \frac{1}{\mathrm{ch}^2\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} = \lambda u_i^z(t)$$

(III.2.14)

Les problèmes transverse et longitudinal sont à nouveau découplés. Ainsi nous pouvons écrire l'équation pour *les modes transverses* :

$$\lambda \hat{U}_i(t) = \hat{U}_i(t) - \frac{1}{4}\int_0^\beta dt' \sum_j J_{ij}\,\hat{U}_j(t')\,\frac{ch\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)|\Phi_j|}{ch\,\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} + \frac{1}{4}\int_0^\beta dt' \sum_j J_{ij}\,\hat{U}_j(t')\,\epsilon(t-t')\,\frac{\Phi_j^2}{|\Phi_j|}\,\frac{sh\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)|\Phi_j|}{ch\,\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} \quad \text{(III.2.15)}$$

où $\hat{U}_i(t) = U_i^x(t) + i\,U_i^y(t)$

qui s'écrit explicitement comme :

$$\hat{U}_i(t) - \frac{1}{4}\int_0^\beta dt' \left(\sum_{j\in\mathcal{A}} J_{ij}\,\hat{U}_j(t')\,\frac{ch\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)\phi}{ch\,\frac{\beta}{2}\phi} + \sum_{j\in\mathcal{B}} J_{ij}\,\hat{U}_j(t')\,\frac{ch\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)\phi}{ch\,\frac{\beta}{2}\phi} \right) +$$

$$+ \frac{1}{4}\int_0^\beta dt' \left(\sum_{j\in\mathcal{A}} J_{ij}\,\hat{U}_j(t')\,\epsilon(t-t')\,\frac{sh\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)\phi}{ch\,\frac{\beta}{2}\phi} - \sum_{j\in\mathcal{B}} J_{ij}\,\hat{U}_j(t')\,\epsilon(t-t')\,\frac{sh\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)\phi}{ch\,\frac{\beta}{2}\phi} \right) = \lambda\,\hat{U}_i(t) \quad \text{(III.2.15')}$$

Nous posons $\hat{U}_i(t) = \hat{U}_i\,e^{-i\omega t}$. Calculons

$$a(t) \equiv e^{i\omega t}\int_0^\beta dt' \left\{ ch\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)\phi - \epsilon(t-t')\,sh\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)\phi \right\} e^{-i\omega t'}$$

$$= \frac{2}{i\omega + \phi}\left[sh\,\frac{\beta}{2}\phi + f(t)\,\sin\frac{\omega\beta}{2} \right] \quad \text{(III.2.16a)}$$

$$b(t) \equiv e^{i\omega t}\int_0^\beta dt' \left\{ ch\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)\phi + \epsilon(t-t')\,sh\left(\frac{\beta}{2} - |t-t'|\right)\phi \right\} e^{-i\omega t'}$$

$$= \frac{-2}{i\omega - \phi}\left[sh\,\frac{\beta}{2}\phi + g(t)\,\sin\frac{\omega\beta}{2} \right] \quad \text{(III.2.16b)}$$

ainsi que

$$\hat{U}_i - \frac{1}{4}\,\frac{1}{ch\,\frac{\beta\phi}{2}}\,a(t)\sum_{j\in\mathcal{A}} J_{ij}\,\hat{U}_j - \frac{1}{4}\,\frac{1}{ch\,\frac{\beta\phi}{2}}\,b(t)\sum_{j\in\mathcal{B}} J_{ij}\,\hat{U}_j = \lambda\,\hat{U}_i \quad \text{(III.2.17)}$$

Comme dans le cas ferromagnétique nous obtenons la discrétion des valeurs de ω :

$$\sin\frac{\omega\beta}{2} = 0 \quad \text{(III.2.18)}$$

donc $\omega_n = \dfrac{2n\pi}{\beta}$ (les fréquences de Matsubara)

Nous avons donc obtenu

$$\hat{u}_i - \frac{1}{4}\frac{\text{th}\frac{\beta\phi}{2}}{i\omega_n+\phi}\sum_{j\in A} J_{ij}\hat{u}_j + \frac{1}{4}\frac{\text{th}\frac{\beta\phi}{2}}{i\omega_n-\phi}\sum_{j\in B} J_{ij}\hat{u}_j = \lambda_n \hat{u}_i \qquad \text{(III.2.19)}$$

Nous prenons maintenant

$$\hat{u}_j = \begin{cases} u_i = e^{i\vec{k}\vec{j}} \text{ si} & j\in A \\ -u_i = -e^{i\vec{k}\vec{j}} \text{ si} & j\in B \end{cases} \qquad \text{(III.2.20)}$$

1° - Pour $i\in A$ nous avons

$$\sum_{j\in A} J_{mj}\hat{u}_j = J^+(\vec{k})\, e^{i\vec{m}\vec{j}}$$

et
$$\sum_{j\in B} J_{mj}\hat{u}_j = -J^-(\vec{k})\, e^{i\vec{m}\vec{j}} \qquad \text{(III.2.21)}$$

où
$$J^{\pm}(\vec{k}) = \frac{J(\vec{k}) \pm J(\vec{k}+\vec{K}_0)}{2} \qquad \text{(III.2.22)}$$

(Cette formule est obtenue de la même façon que (III.2.10)).

L'équation (II.2.19) donne :

$$\lambda_n(\vec{k}) = 1 - \frac{\phi}{i\omega_n+\phi}\,\frac{J^+(\vec{k})}{J(\vec{K}_0)} - \frac{\phi}{i\omega_n-\phi}\,\frac{J^-(\vec{k})}{J(\vec{K}_0)} \qquad \text{(III.2.23)}$$

Nous avons utilisé ici l'équation du champ moyen (III.2.12).

2° - Pour $i\in B$ nous avons

$$\begin{aligned} \sum_{j\in A} J_{ij}\hat{u}_j &= J^-(\vec{k})\, e^{i\vec{m}\vec{j}} \\ \sum_{j\in B} J_{ij}\hat{u}_j &= -J^+(\vec{k})\, e^{i\vec{m}\vec{j}} \end{aligned} \qquad \text{(III.2.24)}$$

et l'équation (II.2.19) donne

$$\lambda'_n(\vec{k}) = 1 + \frac{\phi}{i\omega_n+\phi}\,\frac{J^-(\vec{k})}{J(\vec{K}_0)} + \frac{\phi}{i\omega_n-\phi}\,\frac{J^+(\vec{k})}{J(\vec{K}_0)} \qquad \text{(III.2.25)}$$

Remarquons que comme $\lambda_n(\vec{k}) = \lambda'_{(-n)}(\vec{k})$, le spectre des modes transverses est doublement dégénéré : on crée des magnons sur deux sous-réseaux.

Comme dans le chapitre II nous calculons le produit $\lambda_n(\vec{k})$ (pour obtenir une contribution des modes transverses à la fonction de partition)

$$\Lambda_b^2(\vec{k}) = \left[\prod_{n\in\mathbb{Z}} \lambda_n(\vec{k})\right]^2 = \left[\prod_{n\in\mathbb{Z}} \left(1 - \frac{x_A}{n-a} - \frac{x_B}{n+a}\right)\right]^2$$

$$= \left(-\frac{\operatorname{sh}\frac{\beta\phi L}{2} \cdot \operatorname{sh}\frac{\beta\phi M}{2}}{\operatorname{sh}^2\frac{\beta\phi}{2}}\right)^2 \qquad \text{(III.2.26)}$$

où nous avons posé :

$$x_A = \frac{\phi J^+(\vec{k})}{\frac{2\pi}{\beta} i J(\vec{K}_0)} \qquad x_B = \frac{\phi J^-(\vec{k})}{\frac{2\pi}{\beta} i J(\vec{K}_0)} \qquad \text{(III.2.27)}$$

$$a = -\frac{\phi}{\frac{2\pi}{\beta} i}$$

et

$$L(\vec{k};\vec{K}_0) = \frac{1}{2} \frac{J(\vec{k})}{J(\vec{K}_0)} \left\{1 + \sqrt{1 - \frac{4J(\vec{K}_0)[J(\vec{k}+\vec{K}_0) - J(\vec{K}_0)]}{J^2(\vec{k})}}\right\}$$

$$M(\vec{k};\vec{K}_0) = \frac{1}{2} \frac{J(\vec{k})}{J(\vec{K}_0)} \left\{1 - \sqrt{1 - \frac{4J(\vec{K}_0)[J(\vec{k}+\vec{K}_0) - J(\vec{K}_0)]}{J^2(\vec{k})}}\right\} \qquad \text{(III.2.28)}$$

Avant de passer au cas longitudinal, étudions les équations (III.2.28) et (III.2.26). Nous pouvons remarquer que :

1° en posant $\vec{K}_0 = 0$ dans (III.2.28) nous obtenons :

$$\lambda_n(\vec{k}) = 1 - \frac{\phi}{i\omega_n + \phi} \frac{J(\vec{k})}{J_0} \qquad \text{(III.2.29)}$$

formule identique à la formule (II.6.10) du cas ferromagnétique.
En effet $\vec{K}_0 = 0$ est un cas pathologique où tous les spins appartiennent à l'espèce A. (B)

2° en prenant $\omega_n = 0$ dans (III.2.23) nous avons :

$$\lambda_0(\vec{k}) = 1 - \frac{J(\vec{k}+\vec{K}_0)}{J(\vec{K}_0)} \qquad \text{(III.2.30)}$$

Nous remarquons donc l'existence de deux modes de Goldstone

$$\lambda_0(\vec{k}=0) = 0 \qquad \text{(III.2.31)}$$

3° en regardant les équations (III.2.28) nous pouvons voir que pour l'Hamiltonien tel que

$$X \equiv \sqrt{J^2(\vec{k}) - 4\alpha J(\vec{K}_0)\left[J(\vec{k}+\vec{K}_0) - \alpha J(\vec{K}_0)\right]} \geq J(\vec{k})$$

sgn L est différent de sgn M, et donc

$$\Lambda_b(\vec{k}) \geq 0$$

C'est le cas de l'Hamiltonien de Heisenberg où $J(\vec{K}_0) \leq J(\vec{k}) \leq 0$

L'équation pour les modes longitudinaux s'écrit

$$u_i^3(t) - \frac{1}{4}\int_0^\beta dt' \left(\sum_{j\in\mathcal{A}} \frac{1}{ch^2 \frac{\beta|\bar{\Phi}_i|}{2}} J_{ij}\, u_j^3(t') + \sum_{j\in\mathcal{B}} \frac{1}{ch^2 \frac{\beta|\bar{\Phi}_i|}{2}} J_{ij}\, u_j^3(t') \right) = \lambda\, u_i^3(t) \qquad \text{(III.2.32)}$$

De nouveau si $\lambda \neq 1$ alors u_1^z ne dépend pas de t et nous trouvons comme dans le cas ferromagnétique :

$$\lambda(\vec{k}) = 1 - \frac{\beta}{4} \frac{1}{ch^2 \frac{\beta\Phi}{2}} J(\vec{k}) \qquad \text{(III.2.33)}$$

Ainsi la fonction énergie libre de l'état antiferromagnétique s'écrit :

$$F(T) = -T \log Z = TS(\Phi) + \frac{T}{2} \log \mathrm{Det}\, K(\Phi)$$

où

$$S(\Phi) = -N \log 2 + \frac{1}{4T} N\Phi\, th \frac{\Phi}{2T} - N \ln\left(ch \frac{\Phi}{2T}\right)$$

$$\log \mathrm{Det}\, K(\Phi) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\mathcal{B}} d^3k \left[\ln\left(1 + \frac{J(\vec{k})}{4T}\left(\frac{4\Phi^2}{J^2(\vec{K}_0)} - 1\right)\right) + \right.$$

$$\left. + 2 \ln sh\left(\frac{\Phi}{2T} L(\vec{k};\vec{K}_0)\right) + 2 \ln sh\left(-\frac{\Phi}{2T} M(\vec{k};\vec{K}_0)\right) \right] +$$

$$- 2N \left(2 \ln sh \frac{\Phi}{2T}\right)$$

(III.2.34)

avec L et M donnés par la formule (III.2.28).

Cette expression est très proche de la formule (II.6.22) pour l'état ferromagnétique. Elle fait cependant apparaître des différences entre les deux situations physiques. Par exemple on peut remarquer le comportement différent dans la limite $T \to 0$.

En effet dans le cas ferromagnétique

$$F(T) \xrightarrow[T\to 0]{} \text{cst} \int_{\mathcal{B}} d^3k\, J(\vec{k}) = 0$$

tandis que dans l'état antiferromagnétique

$$F(T) \xrightarrow[T\to 0]{} \text{cst} \int_{\mathcal{B}} d^3k\, \frac{L-M}{2} =$$

$$= \text{cst} \int_{\mathcal{B}} d^3k\, \frac{1}{J(\vec{K}_0)} \sqrt{J^2(\vec{k}) - 4J(\vec{K}_0)\left[J(\vec{k}+\vec{K}_0) - J(\vec{K}_0)\right]} \neq 0$$

Nous avons trouvé ainsi l'énergie du point zéro des antiferromagnétiques.

III.3. LE CAS DE L'ANTIFERROMAGNETIQUE NUCLEAIRE

Nous utiliserons ici la méthode développée dans cette thèse dans le cas de l'antiferromagnétique nucléaire.

Dans ce but, considérons une structure longitudinale, antiferromagnétique, par exemple la structure III dans CaF_2 (voir paragraphe I.1). Les spins de fluor forment un système de spins 1/2 interagissant via l'Hamiltonien dipolaire tronqué :

$$\mathcal{H}'_D = -\frac{1}{2} \sum_{(i,j)} J_{ij} \left(I_i^z I_j^x + I_i^y I_j^y - 2 I_i^z I_j^z \right) \qquad \text{(III.3.1)}$$

où

$$J_{ij} = \frac{\hbar\gamma^2}{2} \frac{1 - 3\cos^2\vartheta_{ij}}{r_{ij}^3}$$

Nous supposons que le champ extérieur est nul. La température du système est négative : $\beta < 0$.

La formule III.3.1 peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\mathcal{H}'_D = -\frac{1}{2} \sum_{(i,j)} \sum_{\mu} J_{ij}^{\mu} I_i^{\mu} I_j^{\mu}$$

où

$$J_{ij}^{\mu} = \begin{cases} J_{ij} & \text{si } \mu = x, y \\ -2 J_{ij} \equiv \alpha J_{ij} & \text{si } \mu = z \end{cases} \qquad \text{(III.3.1')}$$

Grâce à cette notation les formules du paragraphe précédent sont facilement utilisables dans le cas présent.

Les équations du champ moyen s'écrivent :

$$\Phi = \frac{1}{2} \alpha J(\vec{K}_0) \operatorname{th} \frac{\beta\Phi}{2} \qquad \text{(III.3.2)}$$

La matrice des fluctuations quadratiques est donnée par :

$$K_{ij}^{\alpha\beta}(t,t') = \begin{pmatrix} \delta_{ij}\delta(t-t') - \frac{1}{4}J_{ij}\,\frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta}{2}-|t-t'|\right)|\Phi_j|}{\mathrm{ch}\,\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} & \frac{i}{4}J_{ij}\,\epsilon(t-t')\,\frac{\mathrm{sh}\left(\frac{\beta}{2}-|t-t'|\right)|\Phi_j|}{\mathrm{ch}\,\frac{\beta}{2}|\Phi_j|}\,\frac{\Phi_j^3}{|\Phi_j|} & 0 \\ -\frac{i}{4}J_{ij}\,\epsilon(t-t')\,\frac{\mathrm{sh}\left(\frac{\beta}{2}-|t-t'|\right)|\Phi_j|}{\mathrm{ch}\,\frac{\beta}{2}|\Phi_j|}\,\frac{\Phi_i^2\Phi_j}{|\Phi_i|} & \delta_{ij}\delta(t-t') - \frac{1}{4}J_{ij}\,\frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta}{2}-|t-t'|\right)|\Phi_j|}{\mathrm{ch}\,\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{ij}\delta(t-t') - \frac{\alpha}{4}J_{ij}\,\frac{1}{\mathrm{ch}^2\frac{\beta}{2}|\Phi_j|} \end{pmatrix} \qquad \text{(III.3.3)}$$

La formule finale pour l'énergie libre prend maintenant la forme suivante :

$$F(T) = -T\log Z = TS(\Phi) + \frac{T}{2}\log\mathrm{Det}\,K(\Phi) \qquad \text{(III.3.4)}$$

où

$$S(\Phi) = -N\log 2 + \frac{1}{4T}N\Phi\,\mathrm{th}\frac{\Phi}{2T} - N\log\left(\mathrm{ch}\frac{\Phi}{2T}\right) \qquad \text{(III.3.5a)}$$

$$\log\mathrm{Det}\,K(\Phi) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int_{\mathcal{B}} d^3k\,\Big[\log\left(1+\frac{\alpha J(\vec{k})}{4T}\left(\frac{4\Phi^2}{\alpha^2 J^2(\vec{K}_0)}-1\right)\right) + 2\log\mathrm{sh}\left(\frac{\Phi}{2T}L(\vec{k};\vec{K}_0)\right) + 2\log\mathrm{sh}\left(-\frac{\Phi}{2T}M(\vec{k};\vec{K}_0)\right) - 2N\left(2\log\mathrm{sh}\frac{\Phi}{2T}\right) \qquad \text{(III.3.4b)}$$

et

$$L(\vec{k};\vec{K}_0) = \frac{1}{2}\,\frac{J(\vec{k})}{\alpha J(\vec{K}_0)}\left\{1+\sqrt{1-\frac{4\alpha J(\vec{K}_0)\{J(\vec{k}+\vec{K}_0)-\alpha J(\vec{K}_0)\}}{J^2(\vec{k})}}\right\}$$

$$M(\vec{k};\vec{K}_0) = \frac{1}{2}\,\frac{J(\vec{k})}{\alpha J(\vec{K}_0)}\left\{1-\sqrt{1-\frac{4\alpha J(\vec{K}_0)\{J(\vec{k}+\vec{K}_0)-\alpha J(\vec{K}_0)\}}{J^2(\vec{k})}}\right\} \qquad \text{(III.3.5)}$$

Rappelons que $\alpha = -2$.

Les modes propres transverses ont une propriété caractéristique aux Hamiltoniens anisotropes : leur spectre possède un "gap" à $\vec{k} = 0$. En effet si nous écrivons la formule pour les valeurs propres λ_n (III.2.23) dans le cas présent :

$$\lambda_n(\vec{k}) = 1 - \frac{\Phi}{i\omega_n+\Phi}\,\frac{J^+(\vec{k})}{\alpha J(\vec{K}_0)} - \frac{\Phi}{i\omega_n-\Phi}\,\frac{J^-(\vec{k})}{\alpha J(\vec{K}_0)}$$

alors nous voyons que

$$\lambda_0(\vec{k}) = 1 - \frac{J(\vec{k}+\vec{K}_0)}{\alpha J(\vec{K}_0)} \neq 0 \qquad \text{pour } \vec{k}=0$$

Les modes de Goldstone n'existent plus dans ce système ; la symétrie n'est pas brisée (spontanément) à cause de l'anisotropie de l'Hamiltonien.

A partir de la formule (III.3.4) nous pouvons calculer d'autres fonctions thermodynamiques : entropie S, énergie E, susceptibilité X ou chaleur spécifique C. Nous pouvons obtenir la valeur de la température critique T_c.

Le calcul numérique de ces fonctions (dans le cas de la structure III de CaF_2) a été effectuée, mais nous ne le présenterons pas ici en raison de son caractère préliminaire. En effet, les transformées de Fourier de l'interaction dipolaire tronquée ont été calculées pour un réseau discret des vecteurs $\vec{k}$. Comme nous l'avons fait remarquer dans l'Appendice I.1, dans le calcul des intégrales du type

$$\int_{\mathcal{B}} d^3k \, \mathcal{F}(J(\vec{k}))$$

l'erreur venant du voisinage de $\vec{k} = 0$ peut être non-négligeable. C'est le cas pour l'intégrale (III.3.4b). Dans le but d'obtenir des résultats valables dans le cas de l'Hamiltonien dipolaire tronqué, il faut donc améliorer le calcul des transformées de Fourier $J(\vec{k})$ dû à Cohen et Keffer[25].

Ceci dit nous pouvons quand même regarder l'ordre de grandeur des différents termes dans (III.3.4). Nous constatons par exemple que les fluctuations longitudinales ne sont pas négligeables. Leur contribution F_{long} à l'énergie libre F peut être comparable à celle des modes transverses $F_{transv.}$ (pour β proche de β_c, par exemple, $F_{long} \sim 1/2\ F_{transv.}$). Le rôle des modes longitudinaux est encore plus important si on considère la fonction d'entropie du système. Le terme S_{long} est comparable à S_{transv} (et même avec $S_{champ\ moyen}$ pour des entropies petites) même pour les grandes valeurs de β .

CONCLUSION

Nous pouvons regrouper les résultats de cette thèse en deux parties.

La première partie, contient les calculs thermodynamiques pour une phase nucléaire ordonnée. Nous avons décrit les méthodes utilisées dans l'étude de l'ordre magnétique nucléaire, et nous les avons appliquées au cas de l'antiferromagnétisme de LiH. Ces calculs sont directement liés aux expériences déjà effectuées, ou prévues dans le Laboratoire de Résonance Magnétique du CEN Saclay.

En étudiant les phases ordonnées de spins nucléaires, nous nous sommes posés un problème plus général, qui est la recherche d'une méthode systématique pour calculer les fonctions thermodynamiques d'un système de spins quantiques. Nous avons décrit une telle méthode dans la deuxième partie de cette thèse.

C'est la méthode fonctionnelle dans laquelle on écrit la fonction de partition Z comme une intégrale de chemins, et où l'on effectue ensuite un développement systématique autour du champ moyen. (Le développement du col dans l'espace fonctionnel des champs $\vec{\phi}_i(t)$). Le calcul explicite du premier terme de ce développement (le terme d'échange d'un mode normal) nous a permis d'obtenir une interprétation physique simple des corrections au champ moyen.

Nous avons ensuite généralisé la méthode fonctionnelle au cas antiferromagnétique.

Nous pensons que la méthode fonctionnelle pour les systèmes de spins quantiques pourra être utile pour décrire les systèmes réels, étudiés expérimentalement : nous l'avons appliqué au cas des structures antiferromagnétiques nucléaires. Nous avons démontré l'utilité de cette approche systématique : elle permet de prendre en compte les fluctuations longitudinales, ainsi que d'éviter les approximations usuelles sur la statistique des excitations transverses ; elle fournit aussi une prescription pour calculer les corrections successives à l'approximation du champ moyen.

Enfin, le formalisme fonctionnel peut être utilisé pour d'autres problèmes théoriques concernant des systèmes de spins quantiques, par exemple pour la description des phénomènes critiques dans ces systèmes.

REFERENCES

(1) Les références générales pour le problème de l'ordre magnétique nucléaire (ses aspects expérimentaux et théoriques) sont les suivantes :
(I) - M.Goldman "Nuclear Dipolar Magnetic Ordering" Phys.Rep. 32C (1977).
(II)- A.Abragam, M.Goldman "Nuclear Magnetism, Order and Disorder", Oxford University Press, 1981 (tout particulièrement le chapitre VIII de ce livre).

Dans ces ouvrages on peut trouver toutes les autres références nécessaires.

(2) J.Villain, J.Phys.Chem.Solids 11 (1959) 303

(3) J.M.Luttinger, L.Tisza, Phys.Rev. 70 (1946) 954

(4) M.Goldman, M.Chapellier, Vu Hoang Chau and A.Abragam, Phys.Rev. B10 (1974) 226

(5) et (6) Vu Hoang Chau, Thesis, CNRS n° 708 (Orsay, 1970) et aussi (I) et (II) voir

(7) J.G.Kirkwood, J.Chem.Phys. 6 (1938) 70

(8) M.Goldman, G.Sarma, J.Physique 36 (1975) 1353

(9) Le chapitre présent forme un contenu de l'article "Functional integral methods for quantum spin systems" (à paraître dans Annals of Physics N.Y.(1981) écrit en collaboration avec Henri Orland

(10) T.Holstein and H.Primakoff, Phys.Rev. 58, 1098 (1940)

(11) M.Bloch, Thèse, Université de Paris, n° 5376 (1965) ; J.Appl.Phys. 34 (1963) 1151

(12) I.Goldhirsch, E.Levich, V.Yakhot, Phys.Rev. B19 (1979) 4780
I.Goldhirsch, Y.Yakhot, Phys.Rev. B21, 2833 (1980)

(13) Voir l'article de review de R.A.Tahir-Kheli dans "Phase Transitions & Critical Phenomena" Vol.5B, ed. by C.Domb and M.S.Green, Academic Press 1976
Les articles récents :
V.Balakrishnan, Phys.Rev. B11, 256 (1975)
R & V. Balakrishnan, Phys.Rev. B18, 1227 (1978)

(14) V.G.Vaks, A.I.Larkin, S.A.Pikin, Soviet Phys. JETP 26, 188 (1968)

(15) F.J.Dyson, Phys.Rev. 102 (1956) 1217 ; 102 (1956) 1230

(16) Voir par exemple : G.S.Rushbrook, G.A.Baker Jr., P.J.Wood dans "Phase Trans...." Vol.3, ed. by C.Domb and M.S.Green, Academic Press (1974)

(17) Voir par exemple : D.Amit, "Field Theory, the Renormalization Group and Critical Phenomena", Mc Graw-Hill (1978)

(18) E.Brézin, J.C.Le Guillou, J.Zinn-Justin in "Phase Transitions..." Vol.6, ed. by C.Domb and M.S.Green, Academic Press (1976)

(19) J.Hubbard, Phys.Lett. 3 (1959) 77

(20) H.Kleinert, Fort. Phys. 26 (1978) 565

(21) Cours de L.Fadeev, "Methodes en Théorie des Champs", Les Houches 1975

(22) R.F.Dashen, B.Hasslacher, A.Neveu, Phys.Rev. D10, 4114 (1974) ; 10, 4130 ; 12, 2443 (1975)

(23) F.W.Wiegel, Physica 58 (1973) 321

(24) N.G. De Bruijn, "Asymptotic Methods in Analysis", North Holland1961

(25) M.H.Cohen, F.Keffer, Phys.Rev. 99 (1955) 1128

(26) A.Abragam, Conférence de E.S.P. (1980)

(27) M.Fisher, A.Aharony, Phys.Rev. B10 (1974) 2818.

APPENDICE I.1 - LES TRANSFORMEES DE FOURIER DES J_{ij}

Les transformées de Fourier de l'interaction dipole-dipole ont été calculées par Cohen et Keffer[25] dans le cas des réseaux cubiques. Pour une série de valeurs discrètes de k, distribuées régulièrement dans la première zone de Brillouin, ils ont calculé les quantités suivantes :

$$S_3(\vec{k}) = \frac{1}{\rho} \sum_{\ell} \frac{1}{|r_\ell|^3} e^{i\vec{k}\vec{r}_\ell}$$

$$S_5^{ij}(\vec{k}) = \frac{1}{\rho} \sum_{\ell} \frac{1}{|r_\ell|^5} r_\ell^i r_\ell^j e^{i\vec{k}\vec{r}_\ell}$$

où ρ est le nombre de points du réseau par unité de volume,
et la sommation est effectuée sur les vecteurs du réseau $\vec{r}_\ell$ (à l'exception de $\vec{r}_\ell = 0$).

Nous avons utilisé ces valeurs pour le calcul de $J(\vec{k})$. En effet, la transformée de Fourier de

$$\mathcal{J}_{ij} = \frac{1}{2}\gamma^2\hbar \frac{1-3\cos^2\vartheta_{ij}}{r_{ij}^3}$$

est donnée par la formule

$$\mathcal{J}(\vec{k}) = N\frac{\gamma^2\hbar}{2}\left\{ S_3(\vec{k}) - 3\left[\alpha^2 S_5^{xx}(\vec{k}) + \beta^2 S_5^{yy}(\vec{k}) + \gamma^2 S_5^{zz}(\vec{k}) + 2\alpha\beta S_5^{xy}(\vec{k}) + 2\beta\gamma S_5^{yz}(\vec{k}) + 2\gamma\alpha S_5^{zx}(\vec{k})\right]\right\}$$

où α,β,γ sont des cosinus de la direction x du champ extérieur H_o par rapport aux axes cristallins X,Y et Z.
a est le pas du réseau et N le nombre de spins par unité de volume.

Pour que les $J(\vec{k})$ soient bien définis il faut que

$$|\vec{k}|L \gg 1$$

où L est la dimension du cristal.

On a $J(\vec{k}=0) = 0$. Si nous avons à calculer une intégrale

$$\int_B \mathcal{F}(\mathcal{J}(\vec{k}))\, d^3\vec{k}$$

sur les vecteurs $\vec{k}$ appartenant à la première zone de Brillouin, où J est une certaine fonction, alors nous pouvons la remplacer par une domme discrète

$$\sum_{\vec{k}} \mathcal{F}(J(\vec{k})) \cdot P(\vec{k})$$

où $P(\vec{k})$ sont des poids des vecteurs $\vec{k}$ du réseau discret défini par Cohen et Keffer. Cependant à cause de la discontinuité de $J(\vec{k})$ à $\vec{k} = 0$ l'erreur ainsi commise peut (pour certaines fonctions $\mathcal{F}$) être assez importante.

APPENDICE I.2 - LES CHAMPS LOCAUX DANS L'APPROXIMATION DU CHAMP MOYEN

Nous présentons ici une simple dérivation des formules pour les champs locaux $\vec{\phi}_i$ (où les fréquences locales $\vec{\omega}_i = \gamma\vec{\phi}_i$) dans l'approximation du champ moyen.

A. Une structure antiferromagnétique

Considérons un cas de structure antiferromagnétique avec deux sous-réseaux A et B (définis par le vecteur $\vec{K}_o$). Soient p_z^A et p_z^B les composantes z des polarisations des deux sous-réseaux.

Nous avons

$$\omega_z^i = \sum_j \mathcal{J}_{ij}\, p_z^j$$

Si nous prenons l'origine $\vec{I}_i$ appartenant au sous-réseau A, par exemple, nous pouvons écrire

$$p_z^j = \tfrac{1}{2}\left[1 + e^{i\vec{K}_o\vec{r}_j}\right] p_z^A + \tfrac{1}{2}\left[1 - e^{i\vec{K}_o\vec{r}_j}\right] p_z^B$$

d'où nous obtenons :

$$\omega_A^z = \tfrac{1}{2}\mathcal{J}(\vec{K}_o)(p_z^A - p_z^B) + \tfrac{1}{2}\mathcal{J}(0)(p_z^A + p_z^B)$$

et

$$\omega_B^z = \tfrac{1}{2}\mathcal{J}(\vec{K}_o)(p_z^B - p_z^A) + \tfrac{1}{2}\mathcal{J}(0)(p_z^A + p_z^B)$$

Les fréquences totales sont égales à :

$$\vec{\omega}_{A,B}^{\,T} = \vec{\omega}_{ext} + \vec{\omega}_{A,B}$$

B. Une structure ferromagnétique à domaines

Considérons maintenant un cas de structure ferromagnétique à domaines. Nous supposons que la structure est longitudinale :

$$p_i \equiv p_z^i = \begin{cases} p_A & \vec{r}_i \in \mathcal{A} \\ p_B & \vec{r}_i \in \mathcal{B} \end{cases}$$

et que les volumes relatifs des domaines sont égaux à x et 1-x.

Nous avons

$$\omega_i^z = \sum_j J_{ij} p_z^j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k J(\vec{k})\, p(\vec{k})\, e^{i\vec{k}\vec{r}_i}$$

Nous séparons la polarisation $p_i = p_z(\vec{r}_i)$ en deux parties :

- une partie uniforme $\overline{p_i} \equiv p_{av} = x p_A + (1-x) p_B$

- une partie oscillante

$$p_i' = \begin{cases} (1-x)(p_A - p_B) & \text{si } \vec{r}_i \in \mathcal{A} \\ -x\,(p_A - p_B) & \text{si } \vec{r}_i \in \mathcal{B} \end{cases}$$

de telle façon que

$$p_i = p_{av} + p_i' = \begin{cases} p_A & \vec{r}_i \in \mathcal{A} \\ p_B & \vec{r}_i \in \mathcal{B} \end{cases}$$

$$\overline{p_i'} = x\, p'(\mathcal{A}) + (1-x)\, p'(\mathcal{B}) = 0$$

Si les dimensions des domaines sont grandes par rapport à la constante du réseau a et petites par rapport à la dimension de l'échantillon L, alors dans le développement de Fourier de $p(\vec{r}_i)$ on aura seulement la composante $\vec{k}=0$ (venant de p_{av}) et les composantes $\vec{k} \| \vec{H}_o$ telles que $ka \ll 1 \ll kL$ (venant de p_i'). Pour ces dernières

$$J(\vec{k}) = \frac{8\pi}{3} \frac{x^2 \hbar}{2a^3} \equiv q$$

nous obtenons donc

$$\omega_z^i = q p_i' + J(0)\, p_{av}$$

d'où

$$\begin{cases} \omega_z^A = q(1-x)(p_A - p_B) + J(0)\,[x p_A + (1-x) p_B] \\ \omega_z^B = -qx\,(p_A - p_B) + J(0)\,[x p_A + (1-x) p_B] \end{cases}$$

Dans le cas d'un échantillon sphérique où $J(0) = 0$ nous avons

$$\begin{cases} \omega_z^A = q(1-x)(p_A - p_B) \\ \omega_z^B = -qx\,(p_A - p_B) \end{cases}$$

Remarque

La limitation des vecteurs k dans la sommation aux vecteurs $ka \ll 1$ implique que le changement des polarisations entre deux domaines, ou à la surface de l'échantillon, s'effectue sur des distances plus grandes que a.

APPENDICE II - LA MATRICE DES FLUCTUATIONS QUADRATIQUES $K_{ij}^{\alpha\beta}$

Nous présentons ici le calcul direct de la matrice des fluctuations quadratiques $K_{ij}^{\alpha\beta}$. Nous n'utiliserons pas la méthode développée au paragraphe II.5, qui est sûrement plus rapide que le calcul direct, pour qu'il soit possible de comprendre les résultats obtenus dans le paragraphe II.6 sans passez par le formalisme diagrammatique.

La matrice des fluctuations quadratiques est donnée par (II.6.2) :

$$K_{ij}^{\alpha\gamma}(t,t') = \delta_{ij}\delta_{\alpha\gamma}\delta(t-t') - \sum_k J_{ik} \frac{\delta^2 \log \mathcal{Z}}{\delta\phi_k^\alpha(t)\,\delta\phi_j^\gamma(t')}\Big|_c \qquad \text{(A.II.1)}$$

Il est donc nécessaire de calculer

$$G_{ij}^{\alpha\gamma}(t,t') = \frac{\delta^2 \log \mathcal{Z}}{\delta\phi_i^\alpha(t)\delta\phi_j^\gamma(t')} = \frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\delta^2 \mathcal{Z}}{\delta\phi_i^\alpha(t)\,\delta\phi_j^\gamma(t')} - \left(\frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\delta\mathcal{Z}}{\delta\phi_i^\alpha(t)}\right)\left(\frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\delta\mathcal{Z}}{\delta\phi_j^\gamma(t')}\right) \qquad \text{(A.II.2)}$$

Nous avons

$$\frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\delta^2\mathcal{Z}}{\delta\phi_i^\alpha(t)\delta\phi_j^\beta(t')} = \vartheta(t-t')\,g_{ij}^{\alpha\gamma}(t,t') + \vartheta(t'-t)\,g_{ji}^{\gamma\alpha}(t',t) \qquad \text{(A.II.3)}$$

où $$g_{ij}^{\alpha\gamma}(t,t') = \frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\delta^2\mathcal{Z}}{\delta\phi_i^\alpha(t)\,\delta\phi_j^\gamma(t')} \quad \text{avec} \quad \beta \geq t \geq t' \geq 0$$

Nous effectuons un calcul direct de $g_{ij}^{\alpha\gamma}$:

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}(\beta)\,g_{ij}^{\alpha\gamma}(t,t') &= \mathrm{Tr}\left[e^{-(\beta-t)\sum_i \vec{\Phi}_i\vec{S}_i}\, S_i^\alpha\, e^{-(t-t')\sum_i \vec{\Phi}_i\vec{S}_i}\, S_j^\gamma\, e^{-t'\sum_i \vec{\Phi}_i\vec{S}_i}\right] \\
&= \mathrm{Tr}\left[e^{-(\beta+t'-t)\sum_i \vec{\Phi}_i\vec{S}_i}\, S_i^\alpha\, e^{-(t-t')\sum_i \vec{\Phi}_i\vec{S}_i}\, S_i^\gamma\right] = \\
&= \mathrm{ch}\left(\tfrac{t-t'}{2}|\vec{\Phi}_i|\right)\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\sum_k \vec{\Phi}_k\vec{S}_k}\, e^{-(t'-t)\vec{\Phi}_i\vec{S}_i}\, S_i^\alpha S_j^\gamma\right] + \\
&\quad -\frac{1}{|\vec{\Phi}_i|}\mathrm{sh}\left(\tfrac{t-t'}{2}|\vec{\Phi}_i|\right)\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\sum_k \vec{\Phi}_k\vec{S}_k}\, e^{-(t'-t)\vec{\Phi}_i\vec{S}_i}\left[i\left(\vec{\Phi}_i\wedge\vec{S}_i\right)_\alpha + \tfrac{1}{2}\Phi_i^\alpha S_j^\gamma\right]\right]
\end{aligned} \qquad \text{(A.II.4)}$$

car

$$\begin{aligned}
S_i^\alpha\, e^{-(t-t')\sum_k \vec{\Phi}_k\vec{S}_k} &= \mathrm{ch}\left(\tfrac{t-t'}{2}|\vec{\Phi}_i|\right) e^{-(t-t')\sum_{k\neq i}\vec{\Phi}_k\vec{S}_k}\, S_i^\alpha + \\
&\quad - e^{-(t-t')\sum_{k\neq i}\vec{\Phi}_k\vec{S}_k}\,\frac{1}{|\vec{\Phi}_i|}\,\mathrm{sh}\left(\tfrac{t-t'}{2}|\vec{\Phi}_i|\right)\left(i\left(\vec{\Phi}_i\wedge\vec{S}_i\right)_\alpha + \frac{\Phi_i^\alpha}{2}\right)
\end{aligned} \qquad \text{(A.II.5)}$$

Ainsi nous obtenons

- $i \neq j$:

$$g_{ij}^{\alpha\gamma}(t,t') = \frac{1}{4}\frac{\phi_i^\alpha \phi_j^\gamma}{|\vec\Phi_i||\vec\Phi_j|}\,\frac{\mathrm{th}\frac{\beta}{2}|\vec\Phi_j|}{\mathrm{ch}\,\beta/2|\vec\Phi_i|}\left[\mathrm{ch}\left(\tfrac{t-t'}{2}|\vec\Phi_i|\right)\mathrm{sh}\left(\tfrac{\beta+t'-t}{2}|\vec\Phi_i|\right)+\mathrm{sh}\left(\tfrac{t-t'}{2}|\vec\Phi_i|\right)\mathrm{ch}\left(\tfrac{\beta+t'-t}{2}|\vec\Phi_i|\right)\right]$$

$$= \frac{1}{4}\frac{\phi_i^\alpha \phi_j^\gamma}{|\vec\Phi_i||\vec\Phi_j|}\,\mathrm{th}\tfrac{\beta}{2}|\vec\Phi_j|\;\mathrm{th}\tfrac{\beta}{2}|\vec\Phi_i| = \left(\frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\delta\mathcal{Z}}{\delta\phi_i^\alpha(t)}\right)\cdot\left(\frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\delta\mathcal{Z}}{\delta\phi_j^\gamma(t')}\right)$$

(A.II.6a)

- $i = j$: Après un calcul algébrique assez long dans lequel nous utilisons les formules suivantes :

$$(\vec\Phi_i \wedge \vec S_i)_\alpha S_i^\gamma = \frac{1}{4}\epsilon_{\alpha\beta}\phi_i^\beta + \frac{i}{2}\left[\delta_{\alpha\gamma}\vec\Phi_i\vec S_i - \phi_i^\gamma S_i^\alpha\right]$$

$$\frac{\mathrm{Tr}\left[e^{-(\beta+t'-t)\vec\Phi_i\vec S_i}\,S_i^\delta\right]}{\mathrm{Tr}\,e^{-\beta\vec\Phi_i\vec S_i}} = -\frac{1}{2}\,\frac{\mathrm{sh}\left(\frac{\beta+t'-t}{2}|\vec\Phi_i|\right)}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\vec\Phi_i|}\,\frac{\phi_i^\delta}{|\vec\Phi_i|}$$

nous obtenons :

$$g_{ii}^{\alpha\gamma}(t,t') = \frac{1}{4}\frac{\phi_i^\alpha\phi_i^\gamma}{\vec\Phi_i^2} + \frac{1}{4}\left(\delta_{\alpha\gamma}-\frac{\phi_i^\alpha\phi_i^\gamma}{|\vec\Phi_i|^2}\right)\frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta}{2}+t'-t\right)|\vec\Phi_i|}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\vec\Phi_i|} + \frac{i}{4}\epsilon_{\alpha\gamma\delta}\frac{\phi_i^\delta}{|\vec\Phi_i|}\,\frac{\mathrm{sh}\left(\frac{\beta}{2}+t'-t\right)|\vec\Phi_i|}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\vec\Phi_i|} \qquad \text{(A.II.6b)}$$

En mettant (A.II.6) dans (A.II.2) nous avons :

$$G_{ij}^{\alpha\gamma}(t,t') = \begin{cases} 0 & \text{si } i\neq j \\ \frac{1}{4}\frac{\phi_i^\alpha\phi_i^\gamma}{|\vec\Phi_i|^2}\frac{1}{\mathrm{ch}^2\frac{\beta}{2}|\vec\Phi_i|} + \frac{1}{4}\left(\delta_{\alpha\gamma}-\frac{\phi_i^\alpha\phi_i^\gamma}{|\vec\Phi_i|^2}\right)\frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta}{2}-|t'-t|\right)|\vec\Phi_i|}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\vec\Phi_i|} + & \\ -\frac{i}{4}\epsilon(t-t')\frac{\epsilon_{\alpha\gamma\delta}\phi_i^\delta}{|\vec\Phi_i|}\,\frac{\mathrm{sh}\left(\frac{\beta}{2}-|t'-t|\right)|\vec\Phi_i|}{\mathrm{ch}\frac{\beta}{2}|\vec\Phi_i|} & \text{si } i=j \end{cases} \qquad \text{(A.II.7)}$$

où $\epsilon(x)$ est la fonction de signe.

Nous arrivons donc à la formule finale pour la matrice $K_{ij}^{\alpha\gamma}(t,t')$:

$$K_{ij}^{\alpha\gamma}(t,t') = \begin{pmatrix} \delta_{ij}\delta(t-t') - \frac{\gamma_{ij}}{4}\frac{\operatorname{ch}\left(\frac{\beta}{2} - |t'-t|\right)|\omega_j|}{\operatorname{ch}\frac{\beta}{2}|\omega_j|} & \frac{i}{4}\gamma_{ij}\epsilon(t-t')\frac{\operatorname{sh}\left(\frac{\beta}{2} - |t'-t|\right)|\omega_j|}{\operatorname{ch}\frac{\beta}{2}|\omega_j|}\frac{\phi_j^2}{|\omega_j|} & 0 \\ -\frac{i}{4}\gamma_{ij}\epsilon(t-t')\frac{\operatorname{sh}\left(\frac{\beta}{2} - |t'-t|\right)|\omega_j|}{\operatorname{ch}\frac{\beta}{2}|\omega_j|}\frac{\phi_j^3}{|\omega_j|} & \delta_{ij}\delta(t-t') - \frac{\gamma_{ij}}{4}\frac{\operatorname{ch}\left(\frac{\beta}{2} - |t'-t|\right)|\omega_j|}{\operatorname{ch}\frac{\beta}{2}|\omega_j|} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{ij}\delta(t-t') - \frac{\gamma_{ij}}{4}\frac{1}{\operatorname{ch}^2\frac{\beta}{2}|\omega_j|} \end{pmatrix} \quad \text{(A.II.8)}$$